



Casa abierta al tiempo

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA  
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA  
ASISTENCIA A POSGRADO**

México D.F. a 31 de mayo de 1996

**LIC. GUILLERMO NIEVES MAYEN  
JEFE DE LA BIBLIOTECA  
P R E S E N T E**

De acuerdo al punto 3 de los Lineamientos Particulares para presentar el examen de grado en los programas de posgrado de la División de C.B.I.- Iztapalapa, que establece la entrega a la biblioteca de dos ejemplares de la tesis doctoral de cada alumno, adjunto a la presente, envío a usted las copias de la tesis de maestro en Química que presentó el alumno :

**Leticia Feria Hernández**

con el título :

**“Caracterización de óxidos de estaño utilizando espectroscopía de impedancia”**

para que formen parte del acervo de la Biblioteca.

Sin otro particular, le envío un cordial saludo.

**A t e n t a m e n t e  
“CASA ABIERTA AL TIEMPO”**

**M. en C. MA. ISEO GONZALEZ CH.  
ASISTENTE DE POSGRADO**

**UNIDAD IZTAPALAPA**

Av. Michoacán y La Purísima, Col. Vicentina, 09340 México, D.F. Tel.: 724-4600 TELEFAX: (5) 612 0885

**“ CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS DE ESTAÑO,  
UTILIZANDO  
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA “**

Tesis que presenta : **LETICIA FERIA HERNANDEZ**

*Para obtener el Grado de Maestro en Química. Junio de 1996.*

*Esta tesis se realizó bajo la dirección del  
Dr. Ignacio González Martínez.*

**Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa.**

DEDICATORIA

DEDICATORIA

DEDICATORIA

## **DEDICADA SOLO PARA TI...**

*Dedico este trabajo de tesis, al único que merece toda gloria, todo honor y toda alabanza. A ti JESUCRISTO.*

*Gracias SEÑOR porque teniéndote a ti, no necesito de títulos o bien alguno para sentirme realizada. Gracias MI HERMOSO DIOS, porque para ser feliz no es necesario alabarme yo misma, o que otros alaben cualidad alguna que existe o no existe en mi. **Mi felicidad, mi paz, mi gozo, mi plenitud de vida, mi todo, lo esta en alabarte SOLO A TI.***

*Gracias JESUCRISTO por haberme predestinado desde antes de la creación del mundo para ser llamada tu hija. Gracias por todo cuanto me amas. Torpe o inteligente, bella o fea, seria o alegre, TÚ ME AMAS.*

*Gracias por cumplir TODO lo que prometiste. Gracias por estar conmigo todos los días y hasta el fin.*

*Gracias por ser mi Pastor; y nada faltarme. En lugares de delicados pastos me has hecho descansar. Junto a aguas de reposo me has pastoreado.*

*Has confortado mi alma. Me has guiado por sendas de justicia por amor de tu Nombre.*

*Aunque he andado en valle de sombra de muerte, no he temido mal alguno, porque TÚ estás conmigo. Tu vara y tu callado me infunden aliento.*

*Aderezas mesa delante de mi en presencia de mis angustiadores. Unges mi cabeza con aceite. Mi copa está rebosando.*

*Ciertamente el bien y la misericordia me seguirán todos los días de mi vida. Y en tu casa SEÑOR moraré por largos días. AMEN.*

## **AGRADECIMIENTOS.**

*Mamá Anita y Papá Toño.* Gracias por darme la vida y mucho más. Gracias por soportarme y procurarme durante toda mi vida. Gracias por trabajar tan duro como lo han hecho para que nunca me faltará nada. Gracias por no escatimar recurso alguno para suplir mis estudios.

*Podría escribir hojas enteras de cosas bonitas acerca de ustedes. Pero lo más importante que podría decir ahora es, MUCHAS GRACIAS POR SER MIS HERMOSOS PADRES. Se que nuestros corazones están en verdadera paz y que me aman. Que un padre y una madre SIEMPRE MERECE SER HONRADOS, por el sólo hecho de serlo. Los amo a los dos por igual. Su hija Leticia.*

*Mi Jerzaín.* Mi amado Jerzaín. Cuan hermoso es tenerte y sentirme tuya. Me faltaría espacio en la computadora para expresarte todo lo precioso que eres, todo lo importante que representas en mi vida. Gracias por amar a Dios por sobre todas las cosas. Gracias mi vida por amarme tan inmensamente, yo te amé infinitamente más.. Lety.

*Judith, Martha, Rocio, Marcos y David.* Tener unos hermanos así es verdaderamente maravilloso. Gracias por amarnos, y respetarnos siempre como todos unos verdaderos hermanos.

*Pepetoño, Sheilita, Emanuel, Josué y Paola.* La vida de toda la familia no sería la misma sin su presencia. Gracias por pertenecer a mi vida.

*Carmen.* En todo tiempo ama el amigo, y es como un hermano en tiempo de angustia. Eso eres tú para mi, Carmen. Gracias por saber ser amiga. Gracias a ti y

*a Isidoro por todo las cosas bonitas que siempre me han dado. Y gracias a Juanito por toda su ternura.*

*Agustina, Marcela y Raúl. Mi familia argentina. Gracias por todo, por cada detalle, por su paciencia, por su amor, por su preocupación, por sus cuidados, por sus consejos. Los amo, los extraño a ustedes y a los ñoquis*

*A todos mis amigos argentinos, Walter y Paty, Mercela y Juan, Ricardo y Silvia, Marcelo y Marcela, Karen, Sergio, Ana, Graciela, Jimena, ¡Gorda!, Andrés, Paola y Pirulo,. Gracias por todo el cariño y la hospitalidad que me brindaron.*

*A mis compañeros de laboratorio, Gilberto, Adrián, Julián, Israel, Teresita, Tere, Isabel, Manuel, Ulises, Leonardo, Tomás, Carmen, Margarita, Hugo, René, Gabriel, Carlos, Jesús, Alberto, Guillermo, Laurita y Nacho. Gracias por hecharle muchas ganas al trabajo para que todos crezcamos.*

*Agradezco muy especialmente, a los miembros del jurado. Dra. Laura Galicia. Dr. Raúl Ortega y Dr. Ignacio González, por sus comentarios y sugerencias a este trabajo.*

***Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por el apoyo otorgado durante la realización de este trabajo.***

# INDICE

## Capítulo UNO.

*Sección A*      Introducción.

*Sección B*      Intecedentes.

## Capítulo DOS.

*Sección A*      Equipo Experimental.

*Sección B*      Estudio Voltamperométrico del Estaño en  
una Solución 0.642M  $H_3BO_3$  + 0.142M NaOH.

*Sección C*      Estudio de Impedancia de las Películas  
Formadas sobre Estaño en Solución  
0.642M  $H_3BO_3$  + 0.142M NaOH

## **Capítulo TRES.**

***Sección A***      **Estudio Voltamperométrico del Estaño en una Solución 0.2 M NaOH.**

***Sección B***      **Estudio de Impedancia de las Películas Formadas sobre Estaño en Solución 0.2M de NaOH.**

## **Capítulo CUATRO.**

***Sección A***      **La Impedancia.**

***Sección B***      **Parámetros Experimentales.**

## **Anexo UNO.**



# **Capítulo UNO    Sección A**

## **Introducción.**

## INTRODUCCION.

El interés en el estudio de propiedades semiconductoras de capas pasivas formadas sobre electrodos metálicos se ha ido incrementando de manera considerable en los años recientes [1-3]. Una combinación de técnicas experimentales es necesaria con el fin de obtener suficiente información acerca de la estructura electrónica de esas capas pasivas.

Es muy bien conocido que la naturaleza y propiedades de las capas pasivas formadas sobre metales y aleaciones, determinan en gran manera su comportamiento corrosivo. Como consecuencia de esto, grandes esfuerzos se han hecho para tratar de entender las características físicas y químicas de las capas pasivas. Mucha de la información concerniente a la estructura de las películas pasivas, ha sido obtenida por métodos conocidos como “ex-situ” tales como Auger y XPS, entre otras. Estas técnicas poderosas, requieren de sistemas de alto vacío, los cuales pueden cambiar algunas de las características de las capas pasivas, introduciendo incertidumbres en la interpretación de los resultados experimentales.

Por otro lado, algunos métodos espectroscópicos “in-situ”, han sido empleados para estudiar películas semiconductoras o capas pasivas. La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (E.I.E.), ha ido aumentando en importancia en el estudio de propiedades electrónicas de materiales semiconductores, tales como la resistencia a la corrosión de películas pasivas formadas anódicamente. Esta técnica no requiere de condiciones que puedan afectar los resultados experimentales. A través de la técnica, se pueden obtener parámetros tan importantes como el espesor de la capa pasiva, el potencial de banda plana, por ejemplo.

Las primeras investigaciones en este amplio campo, se basan en el panorama provisto por la teoría de semiconductores cristalinos [5]. Sin embargo, la mayoría de las

capas pasivas formadas en metales y aleaciones suelen ser materiales altamente desordenados, con propiedades electrónicas, las cuales pueden ser descritas de mejor forma por la teoría desarrollada de semiconductores amorfos [6]. Esta teoría es aún más adecuada en el estudio de algunos metales, que generan películas pasivas consistentes de mezclas de óxidos metálicos, con propiedades marcadamente dependientes de las condiciones de formación de la película.

Como ya se ha mencionado, el estudio de las capas pasivas utilizando sistemas metálicos, es de relevancia para obtener más conocimiento acerca del comportamiento anticorrosivo.

En este sentido, se sabe que el Estaño (Sn), es un metal resistente a la corrosión, es la base de la mayor parte de las soldaduras utilizadas en contenedores alimenticios. Así mismo, utilizado como anticorrosivo, es decir se electrodeposita sobre estructuras metálicas de uso subterráneo, formadas generalmente de cobre y acero, para evitar la corrosión provocada por medios de utilización altamente corrosivos [7].

Todo ese comportamiento anticorrosivo que presenta el estaño, se sabe que es debido, a la formación de capas de óxidos altamente protectoras sobre su superficie. Los óxido de estaño [8] más mencionados en la literatura son los óxidos de Sn(II) y Sn(IV).

Precisamente, el óxido SnO<sub>2</sub>, semiconductor de tipo n, presenta un gran número de aplicaciones industriales. Películas delgadas y cerámicas de SnO<sub>2</sub> han sido extensivamente usadas en la producción de resistores [9]. Capas de SnO<sub>2</sub> depositadas en vidrio forman lo que se conoce como vidrio Ness [10]. Películas de SnO<sub>2</sub> se utilizan en la formación de transistores [11]. También películas de SnO<sub>2</sub> se usan en la producción de diferentes partes de equipos electrónicos.

Por toda esta importancia industrial y tecnológica que presentan los óxidos de estaño, es necesario hacer un estudio de las capas de óxido formadas anódicamente sobre el metal, a través de la técnica de Impedancia. En la actualidad, y pese a la importancia ya

mencionada de los óxidos de estaño, no existe en la literatura ningún estudio sobre ellos, mediante la técnica de Impedancia Electroquímica, en un medio cercano a la neutralidad. Solamente, se ha publicado un artículo acerca de la disolución anódica del estaño, en medio fuertemente alcalino [12], en donde la Impedancia no es la principal técnica utilizada.

Se sabe que las películas de óxidos de estaño en un medio cercano a la neutralidad, como lo es una solución de ácido bórico de  $\text{pH} = 8.5$ , son muy estables, pero existen grandes dudas acerca de la composición de dichas películas. En cuanto al medio alcalino, se sabe que las películas pasivas son mucho más inestables en medios fuertemente básicos. Además, se conoce que el mecanismo de formación de los óxidos de estaño, en ambas soluciones, es complejo.

A través de la Impedancia Electroquímica, se puede corroborar el medio en donde los óxidos de estaño son más estables, y por lo tanto menos corrosivos.

Así como determinar algunas propiedades semiconductoras de éstos, como es la capacidad de la doble capa, el tipo de semiconductores que son, el potencial de banda plana. Además, se puede contribuir a dilucidar la composición de las capas de óxidos de estaño formadas a diferentes potenciales anódicos, ya que sobre el tema hay mucho por hacer aún.

En este trabajo se utiliza la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, con el fin de caracterizar las diferentes películas de óxidos de estaño formadas en medio alcalino.

Debido a que la naturaleza de las películas de óxidos de estaño depende gradualmente del medio alcalino, en este trabajo se ha decidido caracterizar las películas formadas en dos casos extremos : A)  $0.642\text{M H}_3\text{BO}_3 + 0.142\text{M NaOH}$ ,  $\text{pH}=8.4$  y B)  $0.2\text{M NaOH}$ ,  $\text{pH}=14$ . Además, se hará una sencilla explicación de la técnica. Con el fin de introducir a los futuros estudiantes, que continúen con esta línea de investigación, al lenguaje y en algunos conceptos utilizados en ella.

**REFERENCIAS.**

1. **U. Stimming**  
Electrochim. Acta 31, 415 (1986).
2. **C. Sunseri, S. Piazza and F. Di Quarto**  
J. Electrochem. Soc. 143, 2410 (1987).
3. **F. Di Quarto, S. Piazza, C. Sunseri**  
Electrochim. Acta. 38, 29 (1993).
4. **B.A. Boukamp**  
“Equivalent Circuit”, University of Twente, 1988.
5. **Morrison**  
“Electrochemistry at semiconductors and Oxidized Electrodes”, Plenum Press, New York (1984).
6. **T.D. Burleigh and H. Gerischer**  
J. Electrochem. Soc. 135, 2938 (1988).
7. **M. Drogowska and L. Brossard**  
J. Electrochem. Soc. 138, 5 (1991).
8. **B.N. Stirrup and Hampson**  
Surface Technology, 5, 429 (1977)
9. **R.H. Burkett**  
J. Brit. I.R.E. 21, 1 (1961).
10. **R.E. Aitchison**  
Austrian J. Appl. Sci. 5, 10 (1954).
11. **Klasens and Koelmans**  
Solid-State Electron., 1, 701 (1964).
12. **T. Dickinson and Lofti**  
Electrochim Acta, 23, 513 (1978).

**Capítulo UNO    Sección B**

*Antecedentes.*

**ANTECEDENTES.**

El estaño [1], es un elemento metálico, con número atómico  $Z=50$ , pertenece al Grupo 4A, de la Tabla Periódica. Presenta estados de oxidación desde -4 a +4, en los compuestos que forma. Pero los estados +2 y +4 son los más importantes en su química acuosa. El estado de oxidación +4 es particularmente estable en su medio ambiente natural, o en el mineral llamado Casiterita, ésta es la mejor fuente natural de Estaño.

Existe poca información cuantitativa de la solubilidad del  $\text{SnO}_2$ , pero es apreciablemente soluble solamente, en ácidos fuertes o bases fuertes. El ión estañoso  $\text{Sn}^{+2}$  es fácilmente oxidado por aire, e hidrolizado rápidamente, el  $\text{SnO}$  es mucho más soluble que el  $\text{SnO}_2$ .

Respecto al  $\text{SnO}_2$  [2], aún no están disponibles medidas de su solubilidad, sólo se sabe, que es apreciablemente soluble en ácidos y bases fuertes. Es por ello que no es recomendable usar un valor de pH altamente alcalino, debido a la presencia de fenómenos de degradación sobre la superficie de este óxido. De acuerdo con Laitinen y colaboradores, ocurre evolución de oxígeno o cloro, en medio ácido de HCl, sin ruptura de la superficie.

Deltombe, Zoubov, Vanleughenaghe, y Pourbaix [3], han construido diagramas potencial-pH para el sistema estaño-agua a  $25^\circ$ . Estos diagramas son válidos solamente en la ausencia de sustancias con las cuales el estaño no puede formar complejos. Los diagramas se muestran considerando los óxidos anhidros  $\text{SnO}$  y  $\text{SnO}_2$ , o los hidróxidos  $\text{Sn(OH)}_2$  y  $\text{Sn(OH)}_4$ . Desafortunadamente estos diagramas están incompletos, debido a que las especies  $\text{SnO}_2^{-2}$ ,  $\text{HSnO}_3^-$  y  $\text{SnO}_4^-$  no fueron consideradas por la falta de datos termodinámicos.

Medidas de capacidades para el estaño han sido reportadas por Hampson y colaboradores [4], en ellas se observa una disminución de la capacidad mientras más positivos son los potenciales, esto en solución cercana a la neutralidad. Esto es debido a la formación de una capa de óxido o hidróxido sobre el electrodo a mayores potenciales positivos.

El comportamiento anódico del estaño [5], ha sido investigado en varias ocasiones, ya que es importante desde el punto de vista de entender la pasivación. Las investigaciones iniciales del tema, muestran que el estaño presenta el estado tanto de disolución como de pasivación en solución alcalina. En la presencia de una capa de óxido, ( $\text{SnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), el estaño se disuelve; en la presencia de una capa de óxido, ( $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), el estaño no se disuelve.

Goldschmidt y colaboradores [6], demostraron que la pasivación del estaño en solución ligeramente alcalina es debida a la presencia de un óxido en la superficie del metal. Bajo condiciones anódicas el estaño se pasiva en un intervalo de valores de pH amplio. La composición y espesor de la película pasiva, son fuertemente dependientes de las condiciones experimentales, especialmente del pH. La solubilidad de diferentes óxidos de estaño es mínima a pH cercanos a 8.5, esto es debido a la naturaleza anfotérica del metal. La mayor resistencia a la corrosión se espera cerca de estos valores. Algunos estudios sugieren que el estado inicial a la pasivación, puede ser descrito como un mecanismo de disolución-precipitación del óxido e hidróxido de estaño,  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  o  $\text{SnO}$  (5,6).



Wakkad y colaboradores [7], encontraron dos distintas señales durante la oxidación anódica del estaño, en solución de boratos, con muy baja densidad de corriente, indicando que ambos óxidos, estañoso y estánico son formados.

Shah y colaboradores [8], encontraron bajo condiciones similares dos procesos paralelos, la disolución metálica y la formación del óxido con aproximadamente igual eficiencias. Similares resultados han sido reportados para diferentes soluciones por Barbre [9].

Stirrup y colaboradores [10], usando la técnica de disco rotatorio, en soluciones fuertemente alcalinas, determinaron que el primer estado de oxidación es en efecto un mecanismo de disolución-precipitación, mientras que el segundo estado es un proceso de estado sólido que provoca la formación de una capa de  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ .

Estudios recientes por Difracción Electrónica realizados por R. Pugh [11], y colaboradores muestran que la naturaleza de la capa pasiva es duplex, consistiendo en una capa gruesa ,pobremente adherida y amorfa de  $5\text{SnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , cubierta de una delgada y fuertemente adherida capa de  $\text{SnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Estudios de XPS realizados por R.O. Ansell y colaboradores [12], mostraron que la capa pasiva formada en un amplio intervalo de potenciales, en solución 1M NaOH, confirma la naturaleza dúplex de la película pasiva. A muy altos potenciales anódicos el Sn(II), no fue detectado. También estudios por Espectroscopia Mossbauer [13], han fallado en detectar Sn(II), en un amplio intervalo de polarización, lo que contradice algunos de los resultados previos.

S.D. Kapusta y Hakerman [14], observaron que el crecimiento de las capas pasivas en solución ligeramente alcalina es un proceso complejo consistente de varios pasos. El estado inicial de la pasivación del estaño inicia cuando una capa delgada de SnO o Sn(OH)<sub>2</sub> es depositada sobre la superficie metálica. Esta capa es inmediatamente oxidada a una especie más estable Sn(OH)<sub>4</sub>. Esta especie involucra un estado más estable con el tiempo y con el incremento positivo de potencial. A muy altos potenciales una oxidación directa de Sn(0) a Sn(IV) toma lugar. Estas capas formadas a altos potenciales son particularmente no protectoras. El grosor de la película aumenta continuamente con el tiempo. La composición de la capa no ha podido ser determinada electroquímicamente, debido a que los potenciales correspondientes de las diferentes posibles reacciones de oxidación son muy cercanos.

Metikos-Hukovie y colaboradores [15], a través de medidas fotoelectroquímicas y de capacidades confirmaron que el crecimiento de la película pasiva sobre estaño en una solución de boratos pH=8.0, presenta una naturaleza dúplex. La primera capa de SnO<sub>2</sub> es homogénea, y es un semiconductor tipo n. La siguiente capa en cuanto a su composición, está descrita por SnO<sub>x</sub>OH<sub>(2-x)</sub>, con x=1 a 2. La relación óxido/hidróxido, generalmente aumenta a mayores potenciales positivos. Además encontraron que la formación de otra especie de óxido se da a potenciales mayores de 0.3V/(E.C.S.)

Hampson y Spencer [16], proponen como mecanismo cinético de disolución anódica del estaño en medio alcalino, dos etapas consecutivas: la primera de transferencia de carga, en la que se supone se forma el hidróxido estano, seguida de una reacción química de formación de estanito y de cierta concentración de Sn(II) o de estanito, el electrodo queda bloqueado por el óxidos hidratados, dando lugar a la formación de estaño (IV).

Awad y Kassab [17], para el mismo sistema, proponen un mecanismo basado en la presencia de estaño diatómico, que conduce a la formación de subóxidos que se auto-oxidan.

Begge y Maahn [18], han discutido el comportamiento anódico del estaño en una zona de potenciales amplia, sin dar explícitamente el mecanismo del proceso.

De lo anteriormente descrito es posible constatar la multiplicidad de explicaciones reportadas en la literatura, concerniente a la oxidación inicial del estaño en medio alcalino. Esta diversidad impide proponer un mecanismo determinado. Por esta razón en el estudio aquí presentado, sólo se describe rápidamente el proceso de formación del óxido. Con el fin de caracterizar los óxidos formados en diferentes condiciones energéticas, se propone prepararlos por oxidación potenciométrica, durante un determinado lapso de tiempo. Una vez formados son caracterizados utilizando la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

**REFERENCIA.**

- 1 Charles F. Baes, Jr; Robert E. Mesmer.; Krieger Publishing Company**  
The Hydrolysis of Cations, pg.248-257  
Malabar Florida.
  
- 2 Kissinger T. Peter, Heineman R. William, Marcel Dekker**  
Laboratory Technique in Electroanalytical Chemistry. pg. 224-229  
New York and Basel.
  
- 3 H. Pourbaix**  
Atlas of Electrochemical Equilibria  
Pergamon, Oxford, 1966, p475
  
- 4 N.A. Hampson and D. Larkin**  
Electrochem. Soc. 112, 636 1965
  
- 5 R. Kerr,**  
Soc. Chem. Ind., London 57, 405 1978
  
- 6 H. Goldschmidt and E. Eckardt**  
Phys. Chem, 56, 338 (1986)
  
- 7 El Wakkad and T.M. Salem**  
Chem. Soc., 3103 (1954)
  
- 8 S.N. Shah and D.E. Davies**  
Electrochim Acta 8, 703 (1963)
  
- 9 H. Barbré, C. Bagger, and Maahn**  
Electrochim, Acta 16, 127 (1971)
  
- 10 .B. Stirrup and N. Hampson**  
Electroanal Chem 67, 45 (1976)

- 11 .R. Puhgh and D.R. Gabe**  
Corrosion Sci, 7, 807 (1967).
- 12 .O. Ansell and T. Dickinson**  
Electrochem Soc, 124, 1360 (1977).
- 13 .Vertes and H. Leidheiser**  
Electrochem Soc, 125, 1946 (1978).
- 14 .D. Kapusta, N. Hackerman**  
Electrochimica Acta, 25, 1625 (1980).
- 15 .M. Metikos-Hukovie and M. Seruga**  
Phys. Chem 96, 779 (1992)
- 16 .N.A.Hampson and N.E. Spencer.**  
Brit. Corrosion, 3, 1 (1968)
- 17 .S.A. Awad and A. Kassab.**  
J. Electroanal. Chem. 26, 127 (1970).
- 18 . C.Bagger and E. Maahn.**  
Electrochim. Acta 16, 559 (1970).

**Capítulo DOS. Sección A**

***Equipo Experimental***

### EQUIPO EXPERIMENTAL.

Para caracterizar las capas pasivas formadas sobre un electrodo de Estaño en la solución 0.642M  $H_3BO_3$  + 0.142M NaOH, (*Solución A*). Fue necesario disponer del siguiente equipo experimental.

- ✱ El electrodo de trabajo consistió en un disco de **Sn**, calidad 99.999% Koch\_Ligth. El cual se encontraba montado en soporte de teflón. El área geométrica del electrodo es  $0.283 \text{ cm}^2$ .
- ✱ Se utilizó un electrodo de referencia de Calomel Saturado (E.C.S:), el cual presenta un potencial de 0.245 V/NHE. [ Ver Anexo UNO ].
- ✱ El contraelectrodo consistió de una placa de platino de gran área. [ Anexo UNO ].
- ✱ La solución electrolítica de 0.642M  $H_3BO_3$  + 0.142M NaOH fue preparada con reactivos grado analítico y agua tridestilada.
- ✱ Se utilizó una celda convencional de vidrio pyrex, con tres compartimientos divididos por placas de vidrio sinterizados. Estas placas sirven para separar los diferentes electrodos.
- ✱ En el compartimiento central se coloca el electrodo de trabajo. En este, un sistema permite burbujear nitrógeno en el seno de la solución o mantener atmósfera de él. Esto se hace con el fin de limpiar la solución de cualquier trazas de oxígeno. Y además, se utiliza para arrastrar cualquier producto gaseoso que se genere durante la experimentación.

- ✱ El electrodo de referencia va alojado en el segundo compartimiento. Este termina en un capilar de Luggin-Haber, muy cerca del electrodo de trabajo, con el fin de hacer mínima la caída óhmica entre ambos electrodos.
  
- ✱ El contraelectrodo se coloca en el tercer compartimiento que dispone de un burbujeador de nitrógeno. La función de este gas, ya se mencionó anteriormente.
  
- ✱ Los voltamperogramas se trazaron con un Potenciostato marca “LYP Electrónica”, acoplado a un Generador de Funciones Rampa de la misma marca. Tales Equipos son de manufactura Argentina.
  
- ✱ Para las medidas de Impedancia, se utilizó un equipo “Zanher-Electrik”. El cual consta de un analizador de Respuestas de Frecuencia. Este se encuentra acoplado a una Computadora Personal con sistema operativo 5Mdi. El equipo monitorea en pantalla la medida experimental, cuando ésta se lleva acabo.



## **Capítulo DOS. Sección B**

*Estudio Voltamperométrico del  
Estaño en una Solución  
0.642M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> +0.142M NaOH.*

### ESTUDIO VOLTAMPEROMETRICO.

Con el fin de observar el comportamiento electroquímico del estaño en una solución de 0.642M  $H_3BO_3$  + 0.142M NaOH, se trazaron las curvas corriente/potencial para el sistema, llevando a cabo la siguiente metodología.

- ◆ La solución electrolítica fue burbujeada con nitrógeno, por lo menos una hora antes de cada experimentación. Para obtener una solución libre de oxígeno.
- ◆ El electrodo de Estaño fue pulido mecánicamente con papel esmeril 1200 y posteriormente enjuagado con agua tridestilada.
- ◆ Entonces, se sometió a una polarización catódica en la región de potenciales de desprendimiento de hidrógeno, (-1.7 V/E.C.S), durante 5 minutos previos a las voltamperometrías.

En la literatura [1], se ha publicado que no todos los óxidos de estaño son susceptibles de reducir. Para desprenderlos de la superficie de estudio, es necesario hacerlo mediante el burbujeo continuo de hidrógeno. Por esta razón, se le aplico a la superficie un potencial tan catódico, ya que en estos, se observa la evolución de hidrógeno. Esto contribuyó a obtener superficies limpias y reproducibles.

- ◆ Una vez limpia la superficie del electrodo se trazaron las curvas corriente/potencial, manteniendo atmósfera en nitrógeno. El barrido de potenciales se inició en dirección anódica a partir del potencial de polarización catódica, -1.700 V/E.C.S.

- ◆ La medida se llevó hasta un potencial de 1.000 V/E.C.S.. Este intervalo de potenciales, se eligió considerando los datos reportados en la literatura, previamente citados en la Sección de Antecedentes.
- ◆ Las voltamperometrías se llevaron a cabo, a una velocidad de barrido  $v=25\text{mV/s}$ , y una velocidad de rotación de  $w=1500\text{ r.p.m.}$ .

## RESULTADOS.

La Figura 1 (Ver después de la pagina 4), muestra la complejidad del comportamiento electroquímico del estaño en el medio utilizado.

Al iniciar el barrido de potenciales, aún es posible detectar una corriente catódica importante debido a la evolución de hidrógeno. Posteriormente durante el barrido directo, aparecen ligeramente marcados dos picos anódicos **I** y **II**, (este parece ser más una onda que un pico). Inmediatamente después de estos, la corriente disminuye, sin que nunca se haga cero. En el barrido inverso aparecen dos picos de reducción **III** y **IV**. El pico **IV** es bastante agudo, característico de los procesos de reducción que involucra una especie adherida al electrodo.

La complejidad del sistema estudiado, no ha permitido asignar de manera contundente los procesos asociados a los picos u ondas obtenidos en los voltamperogramas. Sin embargo, en la literatura se proponen algunas hipótesis para indentificar los procesos relacionados con cada pico.

El pico **I** se asocia a la formación de especies de  $Sn(II)$ . El pico **II** se asocia a la formación de especies de  $Sn(IV)$ . Posteriormente aparece una zona de corriente constante. Esta región es conocida como **Zona Pasiva**. Dicha zona es asociada a la formación de capas de composición variable de  $SnO_x(OH)_{2-x}$ . Los picos **III** y **IV** son asociados a la reducción de estas especies.

Con estos resultados, fue posible percatarse de la necesidad de utilizar otra técnica. Lo que se haría con el objetivo de esclarecer el comportamiento electroquímico del estaño. Así como dilucidar la composición de las películas formadas sobre el electrodo de estaño, a potenciales pertenecientes a la Zona Pasiva.

Debido a esto, se decidió hacer un estudio de las películas formadas en el intervalo de potencial comprendido entre 0.00V y 1.00 V/E.C.S. El estudio se llevó a cabo mediante la Técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

Para tratar de controlar la composición y el espesor de las películas formadas sobre el electrodo de estaño, dichas capas fueron formadas durante 1 hora potencioestáticamente. Esto se fundamenta en lo reportado previamente en la literatura, y en el monitoreo de las corrientes residuales durante la formación del óxido. En donde después de un lapso de tiempo, la corriente no sufre variaciones considerables.

I (mA)

0.4

Zona de Especies Pasivas

-1.7 V

+1.0 V/E.C.S.

I

II

III

IV

FIG.1 Voltamperograma típico del comportamiento electroquímico de una solución 0.642M H3BO3 + 0.142M NaOH, en el intervalo de potenciales de -1.7V a 1.0V v.s. E.C.S., sobre un electrodo de Sn,  $v = 25$  mV/s,  $w=1500$  r.p.m.

**REFERENCIA.**

- [1] **Z. M. Jarzebski and J. O. Marton.**  
J. Electrochem. Soc., Reviews and News., 229C, Sept 1976.

## Capítulo DOS. Sección C

*Estudio de Impedancia*  
*de las Películas Formadas sobre Sn*  
*en la Solución A,*  
*mediante Potenciales Anódicos*



### ESTUDIO DE IMPEDANCIA.

La finalidad de este estudio fue caracterizar las capas pasivas formadas sobre Sn a potenciales anódicos. Las películas se formaron en una solución de  $0.642\text{M H}_3\text{BO}_3 + 0.142\text{M NaOH}$ . Los potenciales de formación de las películas, pertenecen a la Zona Pasiva establecida en la sección anterior. El estudio de Impedancia se llevó a cabo mediante la siguiente metodología :

- \* La solución A se burbujeó con gas nitrógeno, durante una hora antes de cada medida de impedancia.
- \* El electrodo de trabajo se pulió mecánicamente con papel esmeril 1200 y posteriormente se enjuagó con agua tridestilada.
- \* Después del pulido mecánico, el electrodo se sometió a una polarización catódica en  $-1.7 \text{ V/E.C.S}$ , durante 5 minutos previos a las medidas de impedancia.
- \* Terminado ese tiempo, se forma la película sobre el electrodo de Sn, a un potencial de formación  $E_F$ , perteneciente a la zona pasiva. En este caso se eligieron seis diferentes potenciales:  $E_{F1} = 0.100\text{V}$ ,  $E_{F2} = 0.200\text{V}$ ,  $E_{F3} = 0.300\text{V}$ ,  $E_{F4} = 0.500\text{V}$ ,  $E_{F5} = 0.600\text{V}$ ,  $E_{F6} = 1.00\text{V}$ .
- \* El electrodo de trabajo se rotó en todo momento a una velocidad de 1500 r.p.m. Se mantuvo en la celda de trabajo atmósfera de nitrógeno.

\* La película pasiva se formó durante una hora bajo las condiciones explicadas anteriormente. Se monitoreó en todo momento la corriente, la cual efectivamente fue disminuyendo gradualmente con el tiempo, hasta llegar a un estado estacionario. Este comportamiento es el esperado si se trata de la formación de capas pasivas sobre una superficie metálica.

\* Transcurrido el tiempo de formación, se lleva a cabo la medida de impedancia, con el fin de caracterizar las capas así formadas. Esto se hace considerando los siguientes parámetros :

✓ La medida se llevó a cabo a los mismos potenciales en que se formaron las películas pasivas :  $E_{M1} = 0.100V$ ,  $E_{M2} = 0.200V$ ,  $E_{M3} = 0.300V$ ,  $E_{M4} = 0.500V$ ,  $E_{M5} = 0.600V$ ,  $E_{M6} = 1.00V$ .

✓ A la amplitud de la perturbación se le dio el valor de  $\pm 10$  mV. Este valor es comúnmente utilizado para el estudio de semiconductores [ 1], [2 ]. Con este valor de perturbación se conserva la característica de linealidad del sistema.

✓ Se seleccionó un amplio rango de frecuencias para llevar a cabo las medidas de impedancia. Estas se hicieron entre 10 mHz a 100 KHz.

✓ En Altas frecuencias se tomó el número de ciclos de 10. En tanto que en las bajas frecuencias sólo 3 ciclos. Debido esto a que bajas frecuencias implican tiempos grandes.

Todo el desarrollo experimental se repitió completamente para cada uno de los potenciales listados anteriormente.

Una vez caracterizadas las capas pasivas. Se estudia el comportamiento semiconductor de éstos. Para cumplir este objetivo, se obtienen los espectros de impedancia electroquímica de las capas pasivas, solo en las altas frecuencias (100 KHz), y utilizando potenciales de medidas menores o iguales al potencial utilizado para la formación de la capa pasiva a considerar.

## ANÁLISIS DE RESULTADOS.

Los resultados de las medidas de impedancia, para los sistemas especificados anteriormente, se muestran en las Figuras 1, 2 y 3. (Ver gráficos después pag. 6). Estas figuras muestran respectivamente el Diagrama Bode (fase/frecuencia), el Diagrama Bode (módulo impedancia/frecuencia), y el Diagrama Nyquist (-Z<sub>imag</sub>/Z<sub>real</sub>). Resaltan de estos diagramas, altos valores de impedancia. Además de que se observa una evolución de las respuestas en función del potencial de medida.

### Diagrama Bode (Fase/Frecuencia).

Los diagramas trazados en la FIG. 1, para las capas formadas a los potenciales referidos en ella, muestran fundamentalmente tres zonas. Estas se han etiquetado como A, B y C.

La zona A (comprendida entre 1.00E3 Hz y 1.00E5 Hz, aprox.), presenta un valor de fase pequeño y casi constante. Este comportamiento puede ser atribuido a la impedancia debida a una resistencia etiquetada como R<sub>s</sub>.

La zona B (comprendida entre 1.00E-1 y 1.00E3 Hz, aprox.), presenta un aumento de la fase hasta llegar a un valor grande y casi constante, para después disminuir ligeramente. Este tipo de comportamiento se puede atribuir a la impedancia de un sistema R1-C1 acoplados en paralelo. Posterior a esto, la fase vuelve a tomar un valor casi constante para después disminuir marcadamente. De nuevo, los valores altos y casi constantes de la fase y la disminución posterior de ésta, se pueden asociar a la impedancia de otro sistema R2-C2, acoplados en paralelo.

La impedancia de los dos sistemas R1-C1 y R2-C2, trazan dos máximos traslapados. Esto indica que los dos sistemas están acoplados entre si en serie.

La zona C, (comprendida en valores menores a  $1.00E-1$  Hz), muestra dos comportamientos diferentes. Por un lado, la fase después de disminuir marcadamente, tiende a tomar valores casi constantes alrededor de los  $45^\circ$ . Por otro lado, la fase sigue disminuyendo hasta tomar valores casi constantes y pequeños. El primer tipo de comportamiento es característico de la impedancia del elemento Warburg (W), en tanto que el segundo es debido a una resistencia (R3). El hecho de que ambos elementos aparezcan en el mismo intervalo de frecuencias, hace pensar que estos elementos se encuentran acoplados en forma paralela.

### **Diagrama Bode (Módulo Impedancia/Frecuencia).**

Los diagramas presentados en la FIG. 2, para las películas formadas a diferentes potenciales, muestran básicamente tres zonas. Estas se han etiquetado como A, B y C.

La zona A (comprendida entre  $1.00E3$  Hz y  $1.00E5$  Hz, aprox.), no presenta variaciones del módulo de la impedancia con respecto a la frecuencia. Lo que confirma que se pueda atribuir el comportamiento mostrado en este intervalo de frecuencia, a la impedancia debida a un elemento resistivo,  $R_s$ .

La zona B (comprendida entre  $1.00E-1$  y  $1.00 E3$  Hz, aprox.), presenta claramente un aumento gradual del módulo de la impedancia conforme la frecuencia disminuye. Observando detalladamente la línea formada por este comportamiento, se nota que sobre ella pueden trazarse dos recta perfectas de pendientes muy similares. Esto concuerda con el hecho de poder asociar dentro de este intervalo de frecuencias la presencia de dos elementos capacitivos, C1 y C2. Sin embargo, no es posible observar en este diagrama, la doble contribución resistiva (R1 y R2). La cual tiene una contribución a la impedancia del

sistema, en este intervalo de frecuencias. Según lo propuesto en el análisis del gráfico anterior.

La zona C (comprendida en valores menores a  $1.00E-1$  Hz), muestra nuevamente dos comportamientos diferentes. En primer lugar, se observa una disminución del módulo de la impedancia conforme la frecuencia aumenta. En segundo lugar, se presenta la tendencia a mantener constante el módulo. Esto confirma que la contribución a la impedancia del sistema en este intervalo, es debida a un elemento Warburg (W), acoplado a un elemento resistivo R3.

### Diagrama Nyquist (-Zimag/Zreal).

Los gráficos mostrados en la FIG. 3, para las películas formadas a los potenciales referidos, no pueden dividirse en zonas. Sin embargo, es posible atribuir el trazo de los semicírculos distorsionados, a la impedancia de dos elementos resistivos-capacitivos acoplados, (R1-R2 y R2-C2). Estos semicírculos pueden observarse a valores de Zreal menores a  $2.00E5$  aproximadamente. Esto concuerda perfectamente con lo observado en las zonas B, de los diagramas anteriores.

Las rectas que se muestran a partir de frecuencias mayores a  $2.00E5$ , son asociadas a la impedancia de un elemento Warburg (W). Lo que reafirma lo propuesto de las zonas C, de los diagramas anteriores.

Finalmente, se puede ver que todos los gráficos, parten del mismo valor de Zreal. Es decir, que presentan una resistencia  $R_s$  a muy altas frecuencias, de aproximadamente el mismo valor.

***DOS TIPOS DE RESPUESTAS.***

Del análisis de los tres diagramas de impedancia realizado anteriormente, se resalta lo siguiente. Las respuestas de impedancia electroquímica del sistema en estudio pueden dividirse en dos grupos. Esto se puede observar claramente en la FIG 4.

El primer grupo lo componen las respuestas de impedancia para las capas formadas a  $E_F = 0.100 \text{ V}$ ,  $0.200 \text{ V}$  y  $0.300 \text{ V/E.C.S.}$

El segundo está constituido por las respuestas de impedancia de las películas formadas a  $E_F = 0.500 \text{ V}$ ,  $0.600 \text{ V}$  y  $1.00 \text{ V/E.C.S.}$

# DIAGRAMA BODE. Solución A.

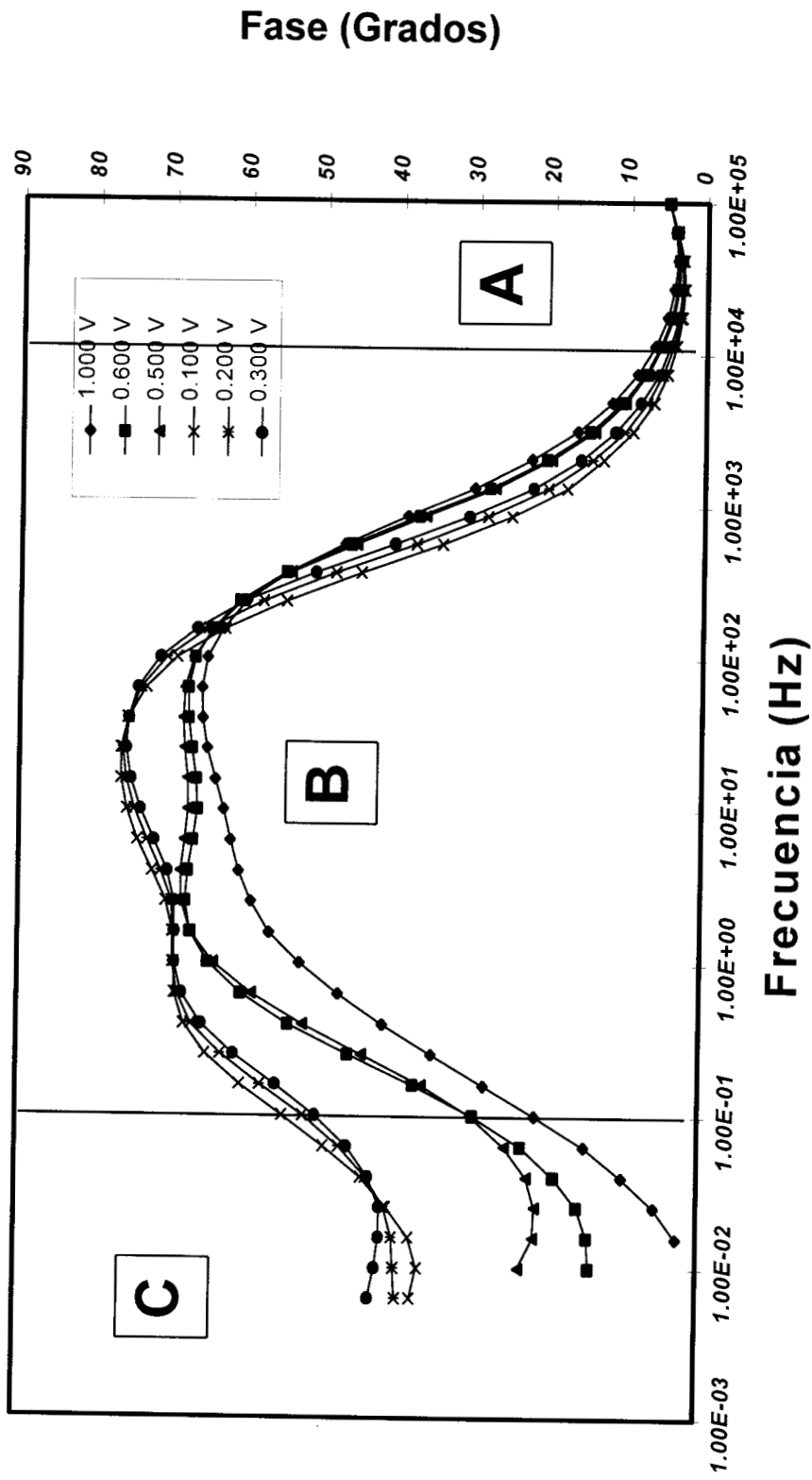


FIG. 1 Diagramas Bode ( fase/frecuencia ), para las capas pasivas formadas a distintos potenciales anódicos sobre un electrodo de estaño en una solución 0.642M H3BO3 + 0.142M NaOH.

## DIAGRAMA BODE. Solución A.

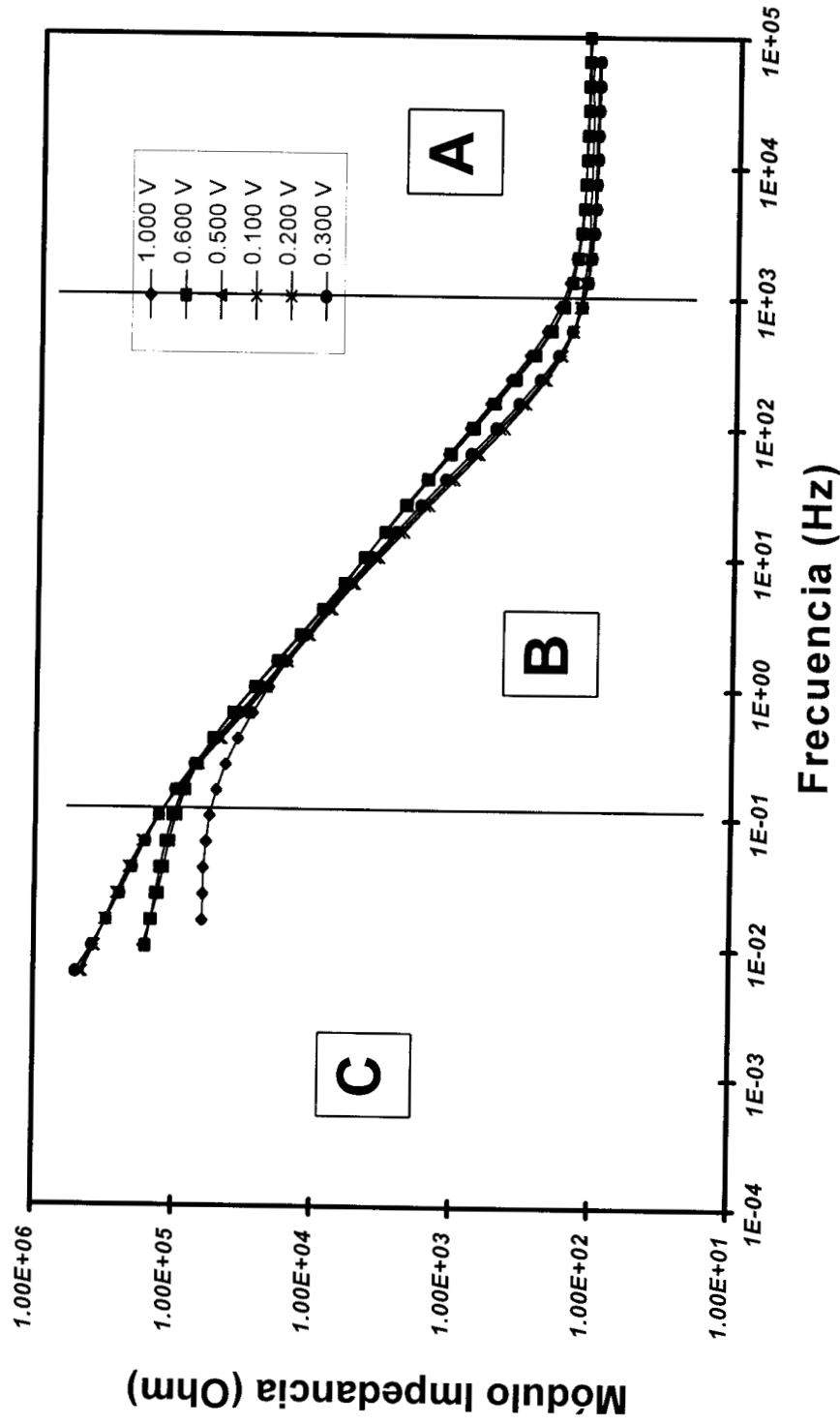


FIG. 2 Diagramas Bode ( módulo impedancia/frecuencia ), para las capas pasivas formadas a distintos potenciales anódicos sobre un electrodo de estaño en una solución 0.642M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + 0.142M NaOH.



## DIAGRAMA NYQUIST Solución A.

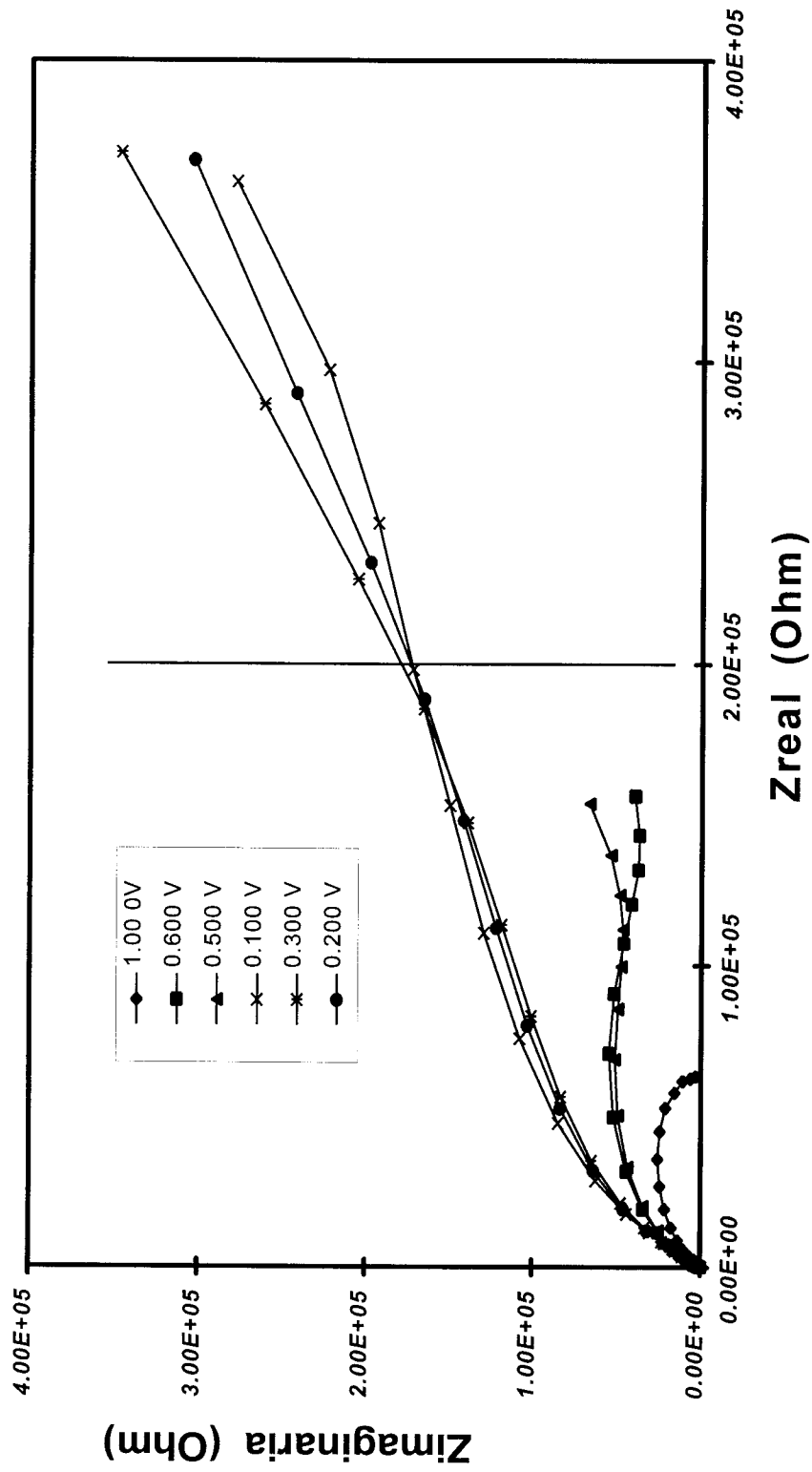
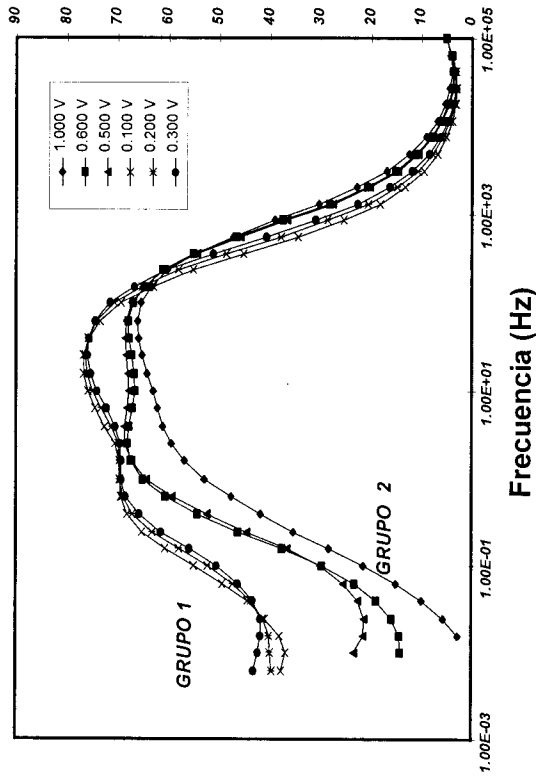
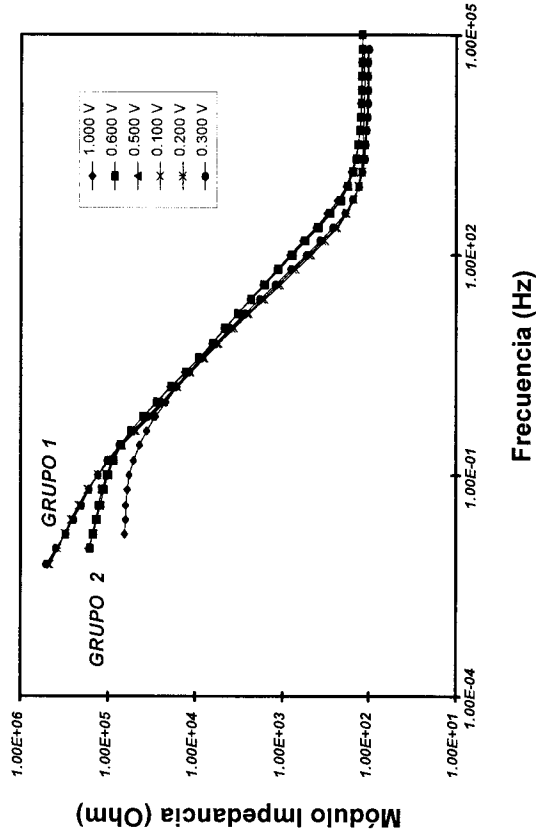


FIG. 3 Diagramas Nyquist ( Zimag/Zreal ), para las capas pasivas formadas a distintos potenciales anódicos sobre un electrodo de estaño en una solución 0.642M H3BO3 + 0.142M NaOH.

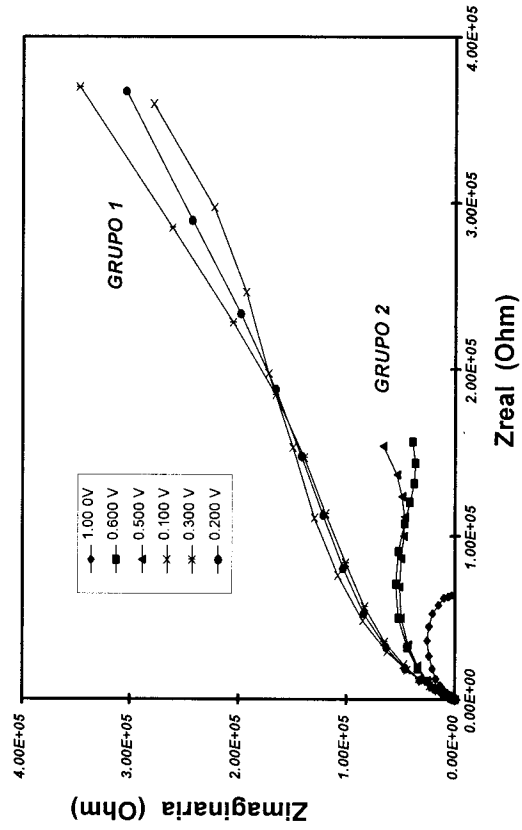
**DIAGRAMA BODE COMPARATIVO**  
*Solución A.*



**DIAGRAMA BODE COMPARATIVO**  
*Solución A.*



**DIAGRAMA NYQUIST COMPARATIVO**  
*Solución A.*



**FIG. 4 Espectros de Impedancia Electroquímica, para las capas pasivas formadas a distintos potenciales anódicos sobre un electrodo de estaño en una solución 0.642M H3BO3 + 0.142M NaOH.**

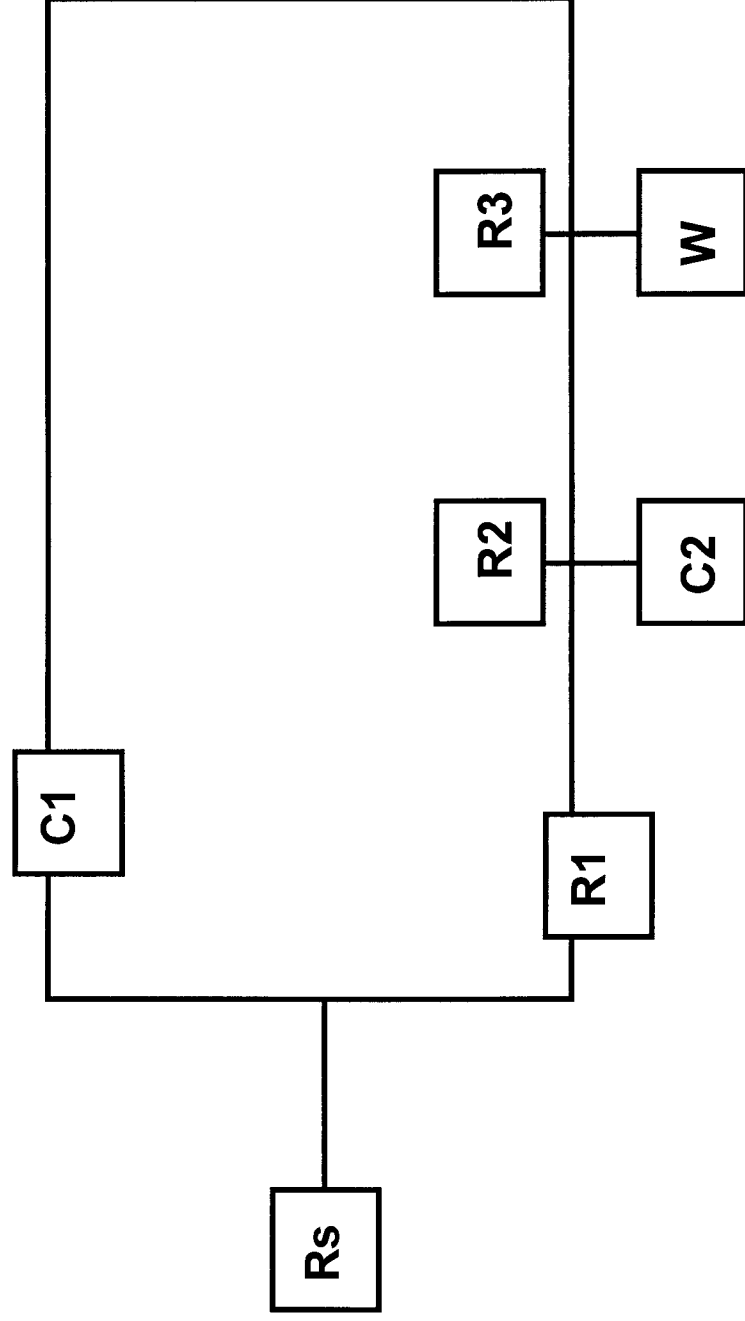
***FUNCION DE TRANSFERENCIA.***

Mediante la información anteriormente obtenida, se propone lo siguiente. El comportamiento electroquímico del estaño, pasivado a diferentes potenciales anódicos, en una solución 0.642M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + 0.142 M NaOH, (pH=8.4), puede describirse mediante el Circuito Equivalente que muestra la FIG.5. La Función de Transferencia asociada a este circuito se describe en la FIG.6.

una Función de Transferencia. Esta Función de Transferencia (Ver FIG. 5, después de la pag. 7), presenta contribuciones a la impedancia asociados a los siguientes elementos.

- Una resistencia Rs.
  
- Un acoplamiento en paralelo (R1-C1).
  
- Otro acoplamiento en paralelo (R2-C2).
  
- Y finalmente, una contribución (W-R).

# CIRCUITO EQUIVALENTE



**FIG. 5** Circuito Equivalente que modela las capas de óxido formadas a potenciales anódicos, sobre un electrodo de estaño, en una solución 0.642M  $H_3BO_3$  + 0.142 M NaOH.

## FUNCION DE TRANSFERENCIA.

$$Z(j\omega) = R_s + \frac{1}{j\omega C_1 + R_1 + \frac{R_2}{1 + j\omega C_2 R_2} + \frac{R_3 Z_W}{R_3 + Z_W}} \quad -1$$

FIG. 6 Función de Transferencia para las Capas Pasivas Formadas Anódicamente sobre Sn, en una solución 0.642M H3BO3 + 0.142M NaOH

### **Simulación Computacional de las Medidas de Impedancia.**

Con este Circuito Equivalente se realizó la simulación del sistema en estudio utilizando el paquete computacional llamado Equivalent Circuit, el cual fue programado por Bernard A. Boukamp.

Como resultado de la Simulación se obtuvieron una serie de datos. Se obtuvieron tantas series de datos como capas pasivas se formaron.

Cada conjunto de datos se graficaron en los diagramas respectivos de Bode y Nyquist. Estos gráficos teóricos se compararon con los gráficos de las medidas experimentales.

Los gráficos de la comparación Simulación\_Experimento, se trazaron para cada uno de los potenciales de medida  $E_M = 0.100V, 0.200V, 0.300V, 0.500V, 0.600V$  y  $1.000V$ .

Estos gráficos comparativos Simulación\_Experimento para cada potencial, se muestran a continuación.

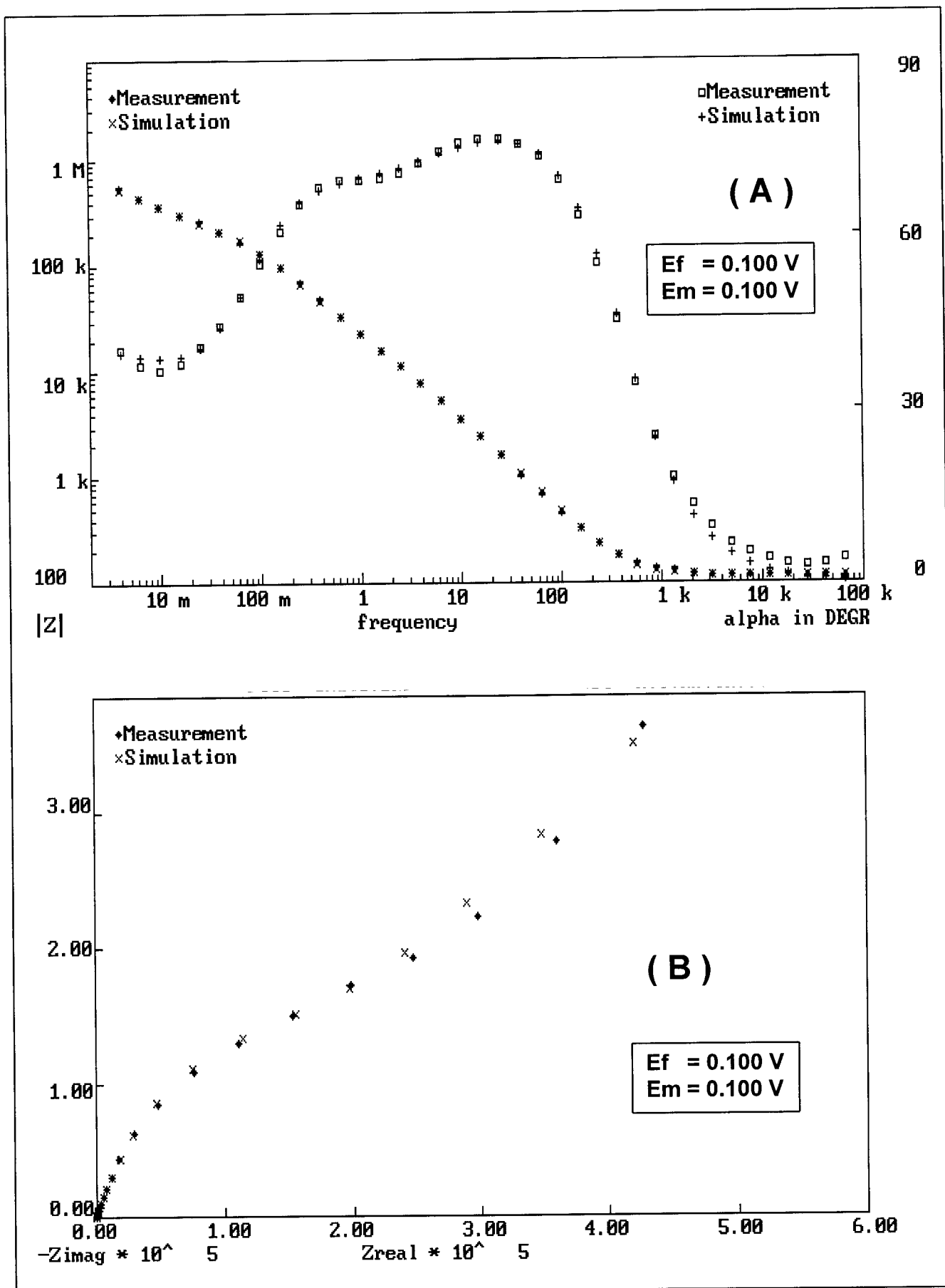
### **PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS DEL CIRCUITO EQUIVALENTE.**

Hay que observar, que las **medidas de impedancia simuladas** con el Circuito Equivalente se traslapan casi punto a punto con las **medidas de impedancia experimentales**. Esto no solo ocurre para un potencial, sino para todas las capas pasivas formadas a los distintos potenciales anódicos.

El comportamiento anteriormente descrito, es muy importante de remarcar, ya que en la Técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica es muy difícil proponer un Circuito Equivalente, que modele de forma tan precisa, los datos experimentales.

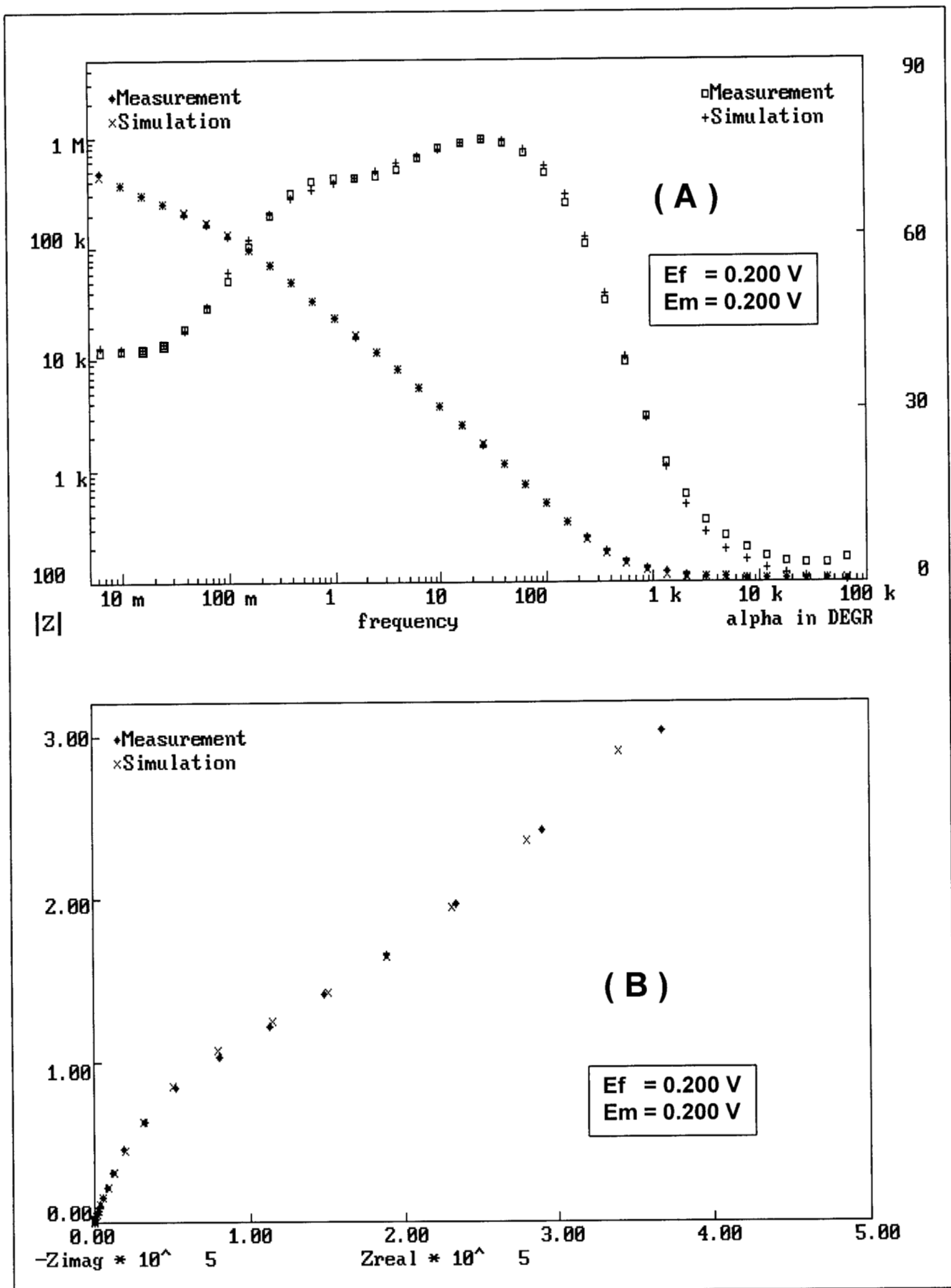
Es decir, que el Circuito Equivalente propuesto, modela correctamente a todas las capas pasivas, ya que es posible reproducir muy fielmente mediante este circuito, todos los datos experimentales de impedancia electroquímica obtenidos.

De la simulación computacional ya mencionada, se obtienen también los valores característicos que toman cada uno de los elementos que forman parte del Circuito Equivalente. Para cada capa pasiva formada a un determinado potencial, se determinaron estos valores característicos, los cuales se listan en la Tabla Uno.

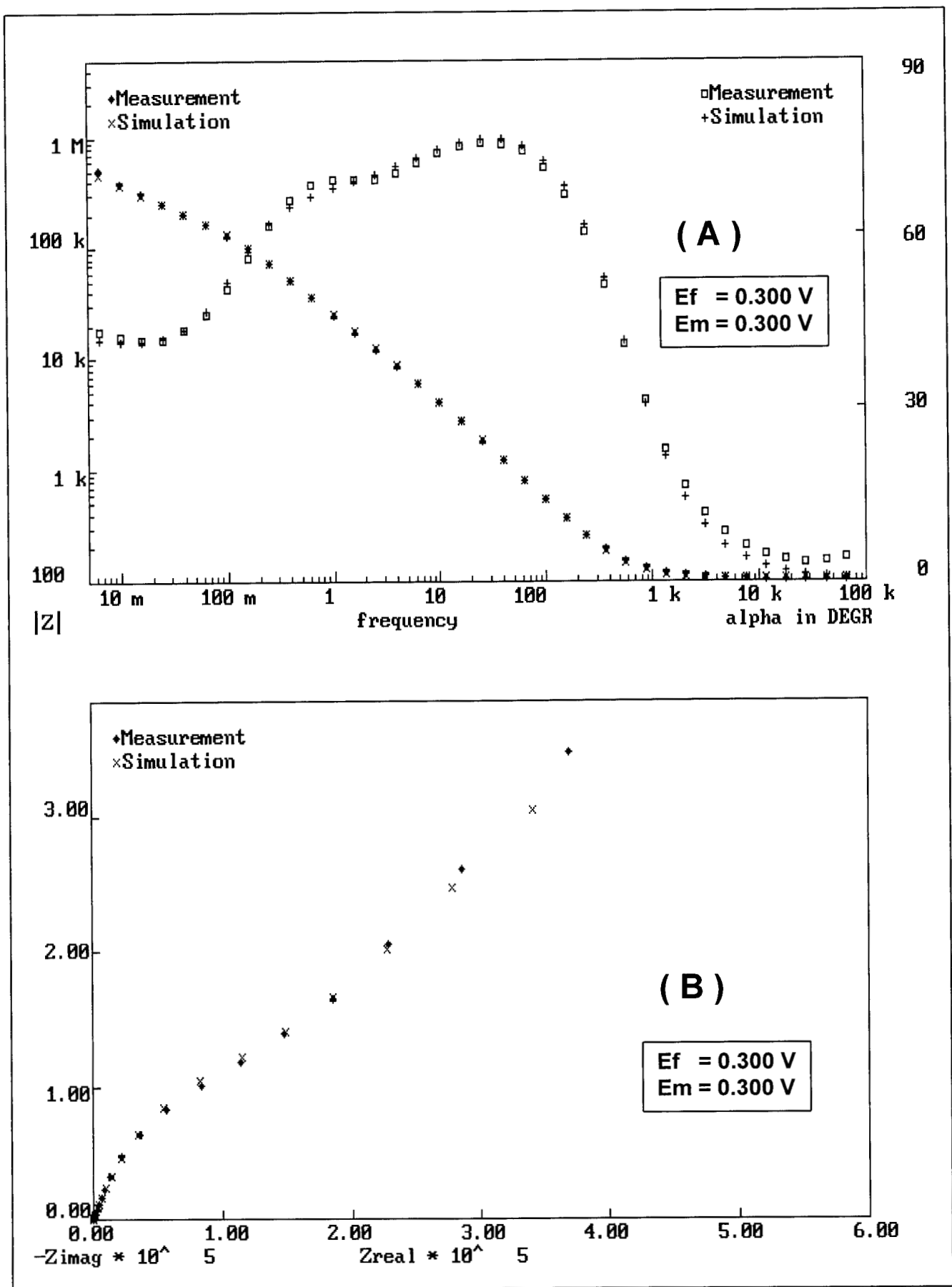


**FIG.1** Diagramas de Bode ( A ), y Nyquist ( B ), de la capa pasiva formada en Estaño en la solución A, con  $E_f = 0.100\text{V}$  y  $E_m = 0.100\text{V}$ .

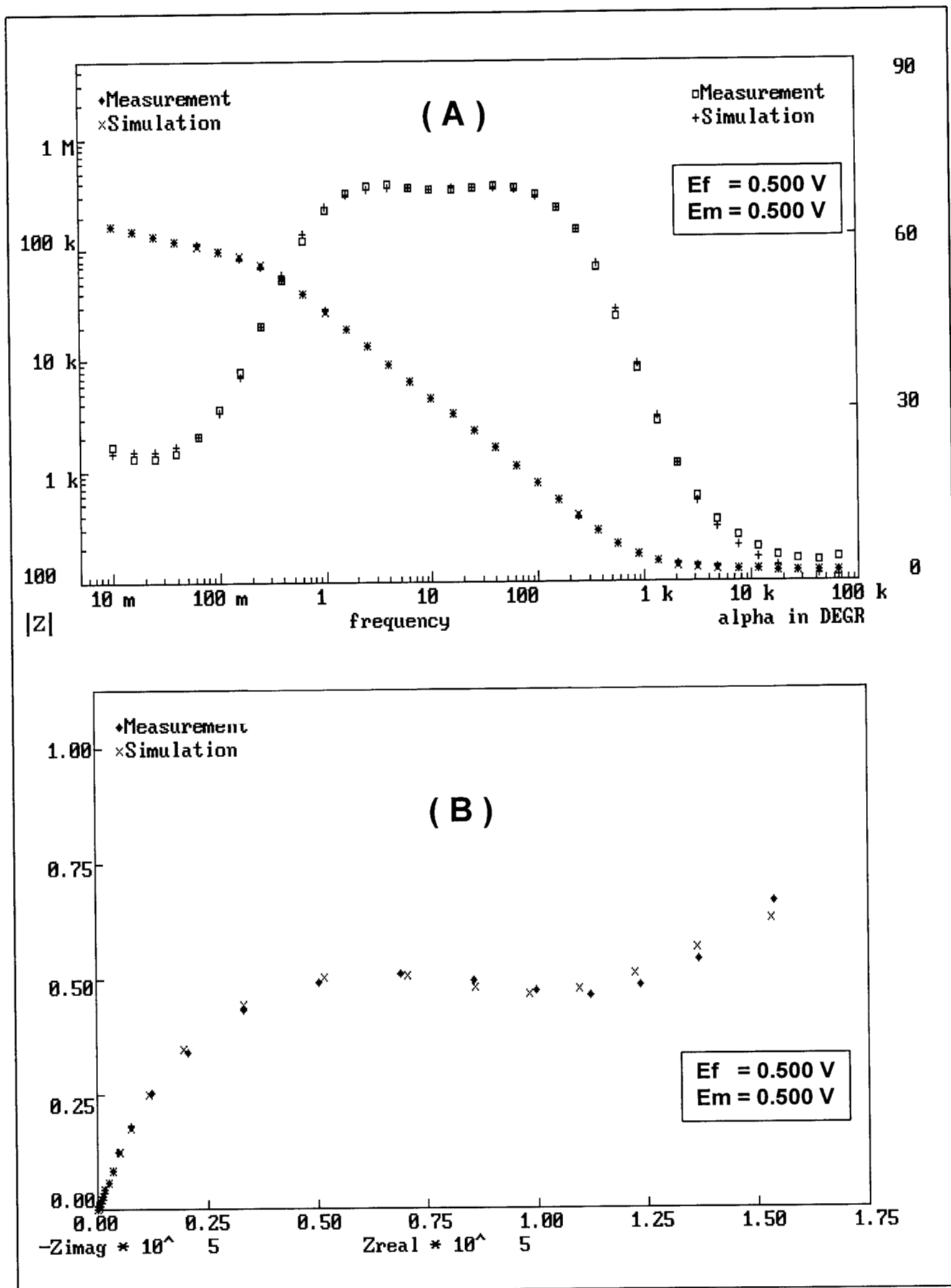




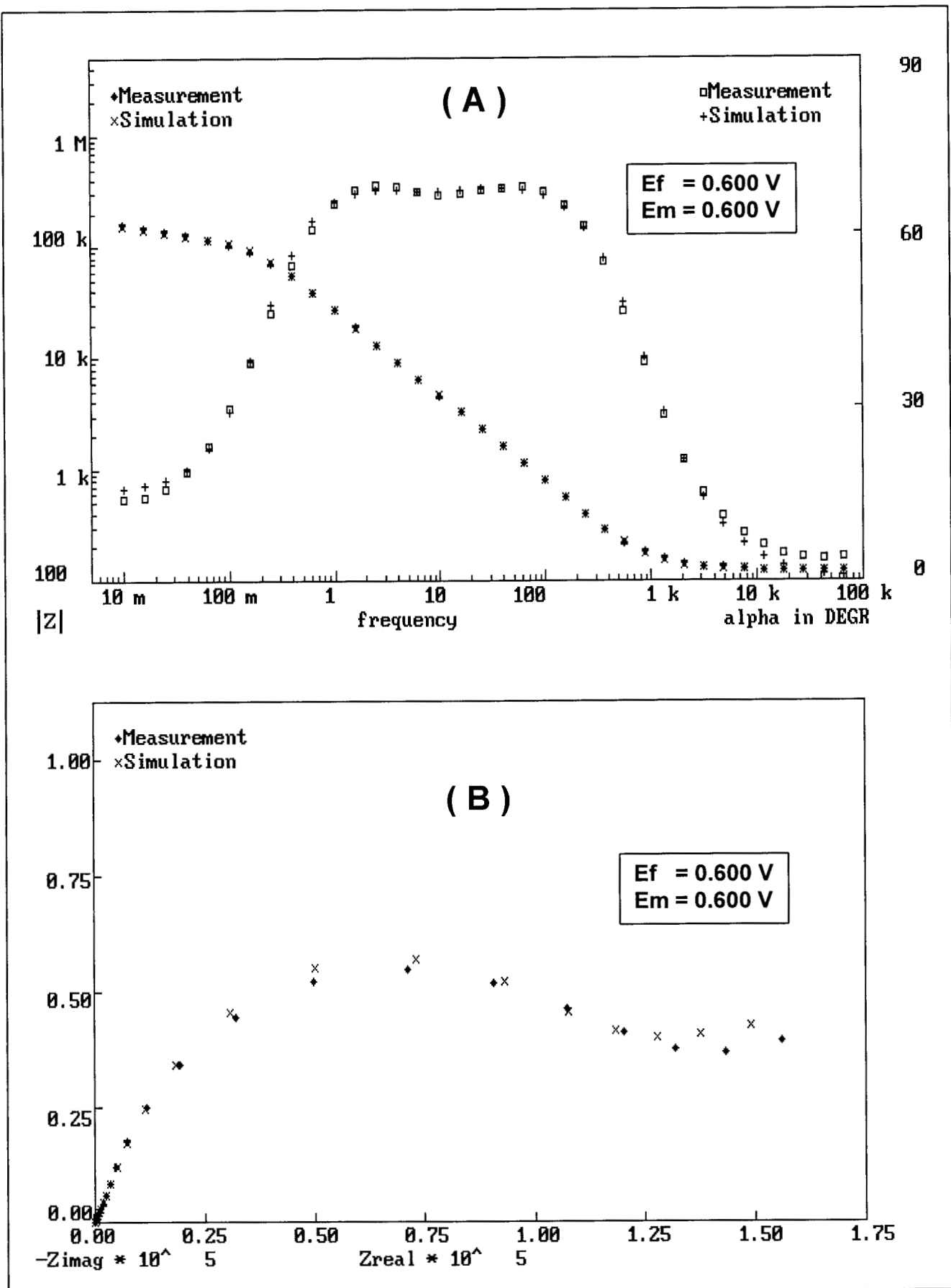
**FIG.2** Diagramas de Bode (A), y Nyquist (B), de la capa pasiva formada en Estaño en la solución A, con  $E_f = 0.200\text{V}$  y  $E_m = 0.200\text{V}$ .



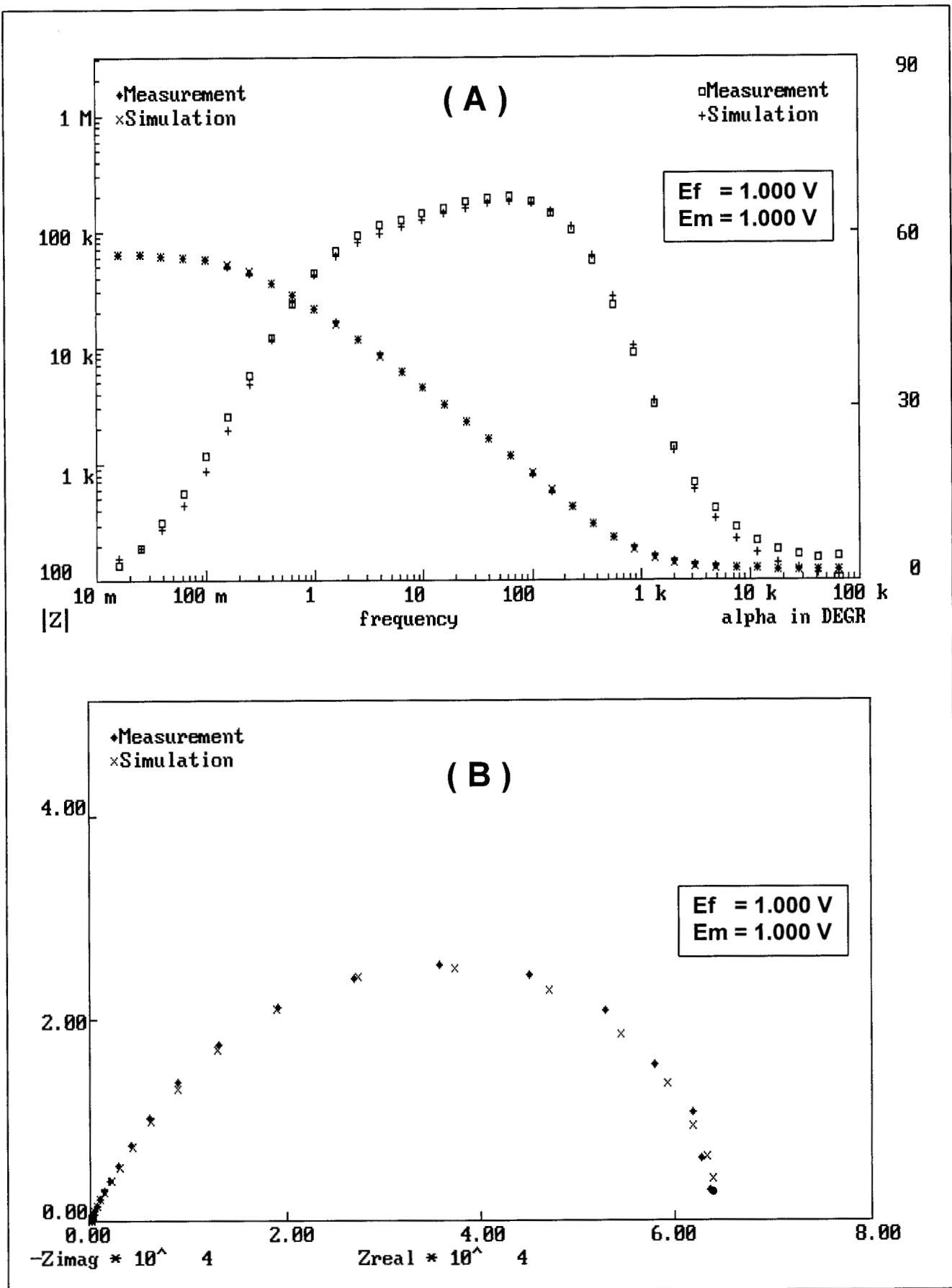
**FIG.3** Diagramas de Bode (A), y Nyquist (B), de la capa pasiva formada en Estaño en la solución A, con  $E_f = 0.300\text{V}$  y  $E_m = 0.300\text{V}$ .



**FIG.4** Diagramas de Bode (A), y Nyquist (B), de la capa pasiva formada en Estaño en la solución A, con  $E_f = 0.500\text{V}$  y  $E_m = 0.500\text{V}$ .



**FIG.5** Diagramas de Bode (A), y Nyquist (B), de la capa pasiva formada en Estaño en la solución A, con  $E_f = 0.600\text{V}$  y  $E_m = 0.600\text{V}$ .



**FIG.6** Diagramas de Bode (A), y Nyquist (B) de la capa pasiva formada en Estaño en la solución A, con  $E_f = 1.000\text{V}$  y  $E_m = 1.000\text{V}$ .

**TABLA UNO: PARAMETROS CARACTERISTICOS DEL CIRCUITO EQUIVALENTE, EN FUNCION DEL POTENCIAL DE FORMACION DEL ÓXIDO.**

**A. GRUPO UNO DE RESPUESTAS.**

$E_F$ ( V )	$R_s$ ( $\Omega$ cm2 )	$C_1$ ( F/cm2 )	$C_2$ ( F/ cm2 )	$R_2$ ( $\Omega$ cm2 )	$W$ ( 1/ $\Omega$ )	$R_w$ ( $\Omega$ cm2 )
0.100	1.125 E2	3.181 E-6	1.662 E-6	1.035 E5	1.311 E-5	1.011E4
0.200	1.124 E2	2.957 E-6	1.829 E-6	8.231 E4	1.264 E-5	1.343E4
0.300	1.125 E2	2.743 E-6	1.939 E-6	6.613 E4	1.181 E-5	2.632 E4

**B. GRUPO DOS DE RESPUESTAS.**

$E_F$ ( V )	$R_s$ ( $\Omega$ cm2 )	$C_1$ ( F/cm2 )	$C_2$ ( F/ cm2 )	$R_2$ ( $\Omega$ cm2 )	$W$ ( 1/ $\Omega$ )	$R_w$ ( $\Omega$ cm2 )
0.500	1.123 E2	1.481 E-6	1.566 E-6	2.765 E5	2.205 E-5	4.71 E5
0.600	1.124 E2	1.429 E-6	1.575 E-6	1.200 E5	2.213 E-5	3.25 E5
1.000	1.125 E2	1.304 E-6	1.597 E-6	7.778 E4	2.244 E-5	6.364 E4

## CONCLUSIONES.

Las resistencias  $R_s$ , toman un valor casi constante para los dos grupos de respuestas. Este valor es característico de la resistencia de la solución. Así mismo el valor prácticamente igual obtenido en todas las simulaciones, permite confirmar la validez del argumento utilizado en la descripción del sistema.

Las capacidades  $C_1$ , asociadas a la doble capa, toma valores característicos de esta. Las capacidades  $C_2$ , atribuidas a las películas pasivas son del mismo orden para los dos grupos de respuestas. Esto indica que no existe una variación importante del espesor a los diferentes potenciales de formación. Sin embargo, los valores de la contribución Warburg, asociados a procesos difusionales, sugieren los siguiente

Las películas pasivas aumentan su porosidad a medida que aumenta el potencial de formación. De cualquier forma, esta característica de porosidad de las películas, es sumamente ligera, esto se puede suponer por los valores pequeños asociados a  $W$ .

Metiko-Hukovie y colaboradores, han reportado previamente que las capas de óxido de estaño son de naturaleza diferente, cuando éstas se forman a potenciales menores de 0.300 V/E.C.S., y los que se forman a potenciales más positivos.

El comportamiento observado en nuestros resultados, confirma este tipo de aseveraciones. Es importante hacer notar, que justamente la diferencia de comportamiento electroquímico observado en nuestros datos, se hace en 0.300 V/E.C.S..

Se ha determinado que ha potenciales menores de 0.300 V/E.C.S. [3], se forma una pequeña capa de  $\text{SnO}_2$  y después una capa de  $\text{SnO}_x(\text{OH})_{2-x}$ , la cual es menos protectora conforme el potencial es más positivo.

De acuerdo a lo aquí obtenido, parecería que desde el punto de vista de la capacidad C2, no hay un efecto considerable en el comportamiento de la capacitancia, sin embargo, la contribución Warburg se ve más afectada.

Esto indicaría que existe un proceso diferente más importante conforme  $\text{SnO}_x(\text{OH})_{2-x}$  es más grande, esto concuerda con lo reportado por Kapusta y Hakerman [4], referente a las propiedades no protectoras del óxido de estaño frente a potenciales muy positivos.



### PROPIEDADES SEMICONDUCTORAS DE LAS PELÍCULAS PASIVAS.

Con el fin de estudiar las propiedades de las películas pasivas formadas sobre estaño en la zona de potenciales mayores a 0.300 V/E.C.S., se lleva a cabo un estudio de la variación de las capacitancias, en función del potencial. Para esto se operó de la siguiente manera :

- ◆ La solución A se burbujeó con gas nitrógeno, durante una hora antes de cada medida de impedancia.
- ◆ El electrodo de trabajo se pulió mecánicamente con papel esmeril 1200 y posteriormente se enjuagó con agua tridestilada.
- ◆ Después del pulido mecánico, el electrodo se sometió a una polarización catódica en -1.7 V/E.C.S, durante 5 minutos previos a las medidas de impedancia.
- ◆ Terminado ese tiempo, se forma la película sobre el electrodo de Sn, a un potencial de formación  $E_F$ , perteneciente a la zona pasiva. En este caso se eligieron tres diferentes potenciales:  $E_{F4}=0.500V$ ,  $E_{F5} = 0.600V$ ,  $E_{F6} = 1.00V$ .
- El electrodo de trabajo se rotó en todo momento a una velocidad de 1500 r.p.m. Se mantuvo en la celda de trabajo atmosfera de nitrógeno.
- ◆ La película pasiva se formó durante **5 horas** bajo las condiciones explicadas anteriormente.

FIG. 13 MEDIDAS DE CAPACIDADES PARA LAS CAPAS PASIVAS FORMADAS SOBRE ESTAÑO EN LA SOLUCION A.

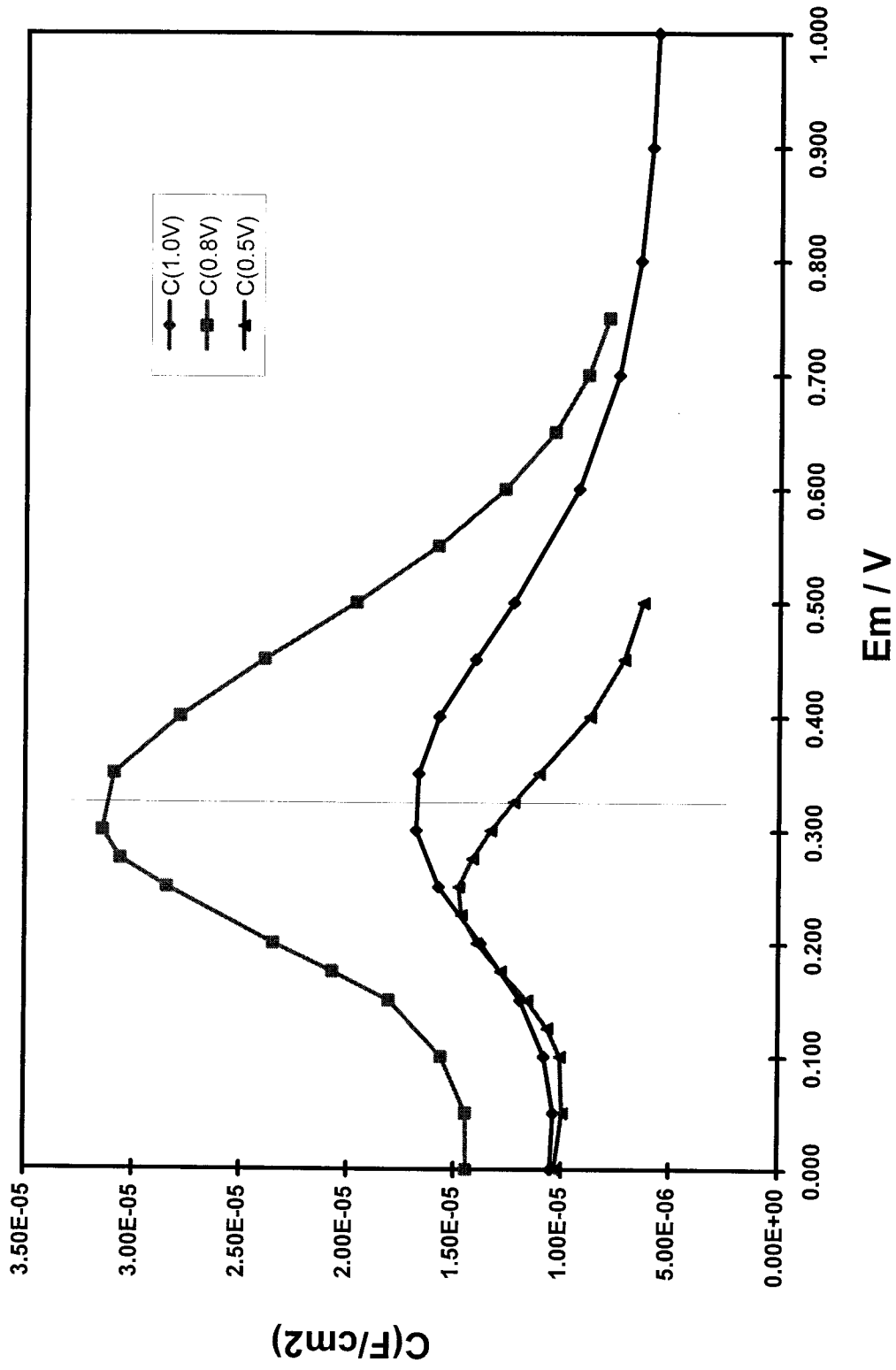
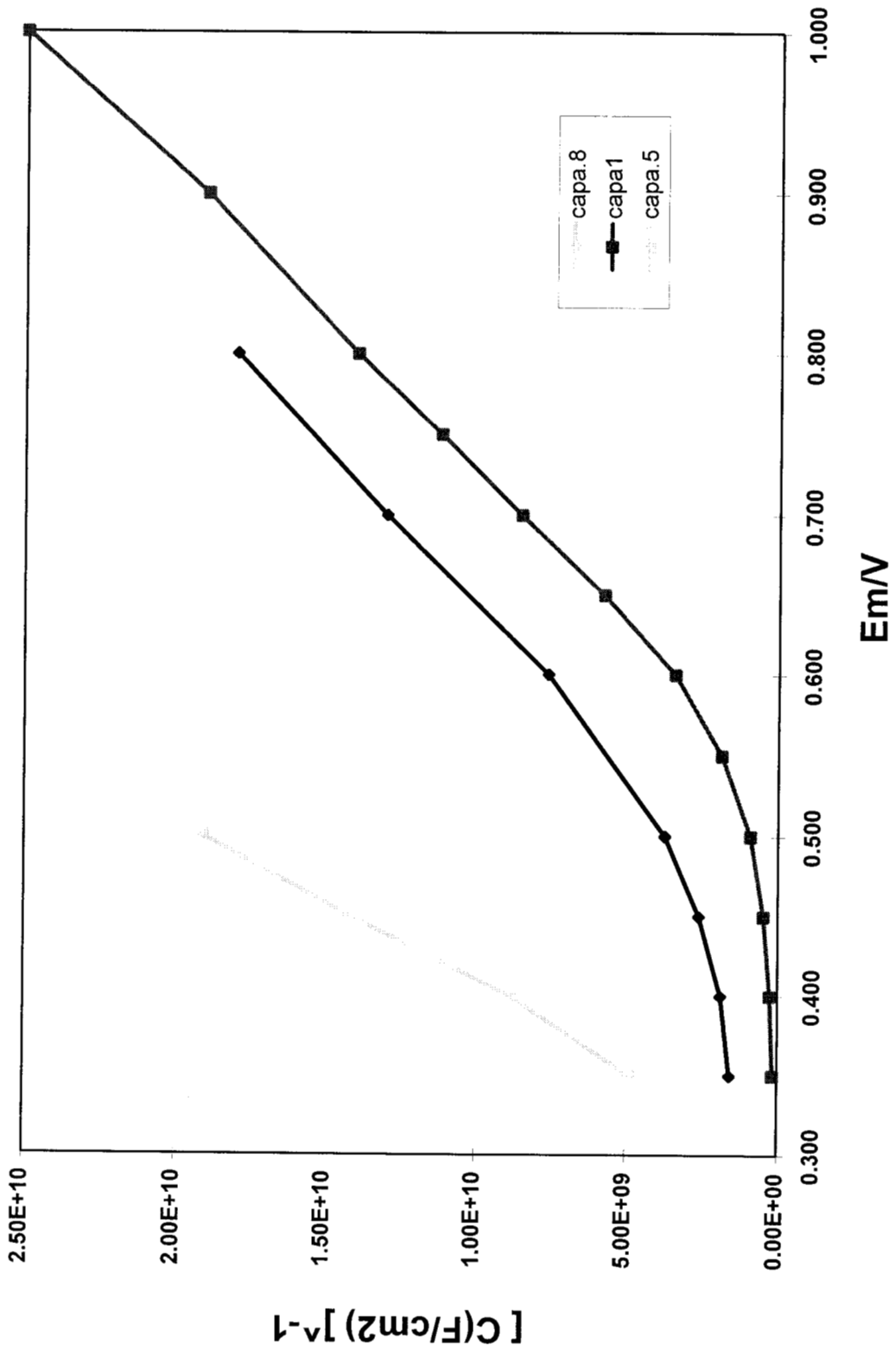


FIG. 14 MEDIDAS DEL ESPACIO DE CARGA, PARA LAS CAPAS PASIVAS FORMADAS SOBRE ESTAÑO EN LA SOLUCION A



## CONCLUSIONES.

La Figura 13 muestra que para potenciales medida mayores de 0.300 V/E.C.S., la capacitancia del óxido disminuye conforme el potencial aumenta. Este comportamiento indica, que los óxidos formados se comportan como semiconductores de tipo n [5]. Para potenciales menores o iguales a 0.300 V/E.C.S. existe una variación de la capacitancia con el potencial poco común.

Es importante hacer notar, que apesar de que la composición del óxido de estaño cambia conforme el potencial de formación aumenta, las características semiconductoras de estos óxidos no se ve modificada. Sin embargo, el potencial de banda plana para todos los óxidos formados es muy diferente (Ver Fig 14).

El hecho de que el potencial de banda plana  $E_{FB}$ , sea diferente, verifica que los óxidos formados tienen composición diferente conforme el potencial de formación es diferente.

Por otra parte no es fácil explicar el comportamiento de dichos óxidos a potenciales de medida menores de 0.300 V/E.C.S. Es sorprendente que este comportamiento se presente justamente en la zona de potenciales, en donde en el proceso de oxidación, se forma un óxido de estaño poco caracterizado.

Tal vez el comportamiento observado pueda explicarse como una posible modificación del óxido, durante el proceso de medida a  $E_M$  menores o iguales a 0.300 V/E.C.S.

Esta modificación podría tener una constante de tiempo tan pequeña, que permita llevar a cabo la determinación de la capacitancia, pero suficientemente importante para afectar el valor de ésta.

**REFERENCIAS**

◇ **1. F. Di Quarto, S. Piazza and C Sunseri.**

◇ Electrochimica Acta 35, 1 (1990).

◇ **2. T. Kessier and J.Vilche J.**

◇ Chem. Eng. Technol 14, 263 (1991).

◇ **3. M. Metikos-Hukovie, M. Seruga.**

◇ Phys. Chem 96,779 (1992).

◇ **4. S. D. Kapusta and Hacerman.**

◇ Electrochimica Acta 25, 1625 (1980).

◇ **5. E. C. Dutoit, R.L. Van Meirhaeghe.**

◇ Berichtr der Bunsen-gesellschaft.79, 12 (1975).

## Capítulo TRES. Sección A

*Estudio Voltamperométrico del*

*Estaño en una Solución*

*0.2M NaOH.*

### ESTUDIO VOLTAMPEROMETRICO.

Con el fin de observar el comportamiento electroquímico del estaño en una solución de 0.2M NaOH, se trazaron las curvas corriente/potencial para el sistema, llevando a cabo la siguiente metodología.

- \* La solución electrolítica fue burbujeada con nitrógeno, por lo menos una hora antes de cada experimentación.
- \* El electrodo de Estaño fue pulido mecánicamente con papel esmeril 1200 y posteriormente enjuagado con agua tridestilada.
- \* Entonces, se sometió a una polarización catódica en la región de potenciales de desprendimiento de hidrógeno, -1.5 V/(Hg/HgO), durante 5 minutos previos a las voltamperometrías.
- \* Una vez limpia la superficie del electrodo se trazaron las curvas corriente/potencial, manteniendo atmósfera en nitrógeno. El barrido de potenciales se inició en dirección anódica a partir del potencial de polarización catódica, -1.50 V/(Hg/HgO).
- \* La medida se llevó hasta un potencial de 1.00 V/(Hg/HgO). Este intervalo de potenciales, se eligió considerando los los datos reportados en la literatura, previamente citados en la Sección de Antecedentes.
- \* Las voltamperometrías se llevaron a cabo, a una velocidad de barrido  $v=25\text{mV/s}$ , y una velocidad de rotación de  $w=1500\text{ r.p.m.}$ .

## RESULTADOS.

La Figura 1 (Ver después de la página 3), muestra nuevamente la complejidad del comportamiento electroquímico del estaño en el medio utilizado.

Al inicio del barrido de potenciales, se detecta una corriente catódica muy pequeña debido a la evolución de hidrógeno. Posteriormente durante el barrido directo, aparecen perfectamente bien definidos dos picos anódicos **I** y **II**. Seguidos a éstos, la corriente disminuye marcadamente, sin ser nunca cero. En el barrido inverso aparece sólo un pico de reducción **III**.

Al igual que para el primer caso, la complejidad del sistema estudiado, no ha permitido asignar de manera contundente los procesos asociados a los picos u ondas obtenidos en los voltamperogramas. Reuniendo la información propuesta en la literatura se sólo se puede proponer lo siguiente :

El pico **I** se asocia a la formación de especies de  $Sn(II)$ . El pico **II** se asocia a la formación de especies de  $Sn(IV)$ . Estas especies pueden ser óxidos, hidróxidos, óxidos hidratados, u óxidos mixtos. Posteriormente, y al igual que para el primer sistema, aparece una zona de corriente constante, la Zona Pasiva. El pico **III**, es asociado a la reducción de las especies formadas en la zona pasiva.

Nuevamente surgió la necesidad de utilizar otra técnica, Con objetivo de esclarecer el comportamiento electroquímico del estaño, así como dilucidar la composición de las películas formadas sobre el electrodo de estaño, a potenciales pertenecientes a la zona pasiva.



En esta zona, se esperaría la existencia de una sola especie de óxido de Sn(IV). La presencia de esta especie, se esperaría a lo largo de toda la zona pasiva. Sin embargo, la información disponible en la literatura, hace pensar que esto no ocurre así.

Debido a esto, se decidió hacer un estudio de las películas formadas en el intervalo de potencial comprendido entre -0.20V y 1.00 V/(Hg/HgO). Ya que estos pertenecen a la zona pasiva. El estudio se llevó a cabo mediante la Técnica de Impedancia.

Para tratar de controlar la composición y el espesor de las películas formadas sobre el electrodo de estaño, dichas capas fueron formadas durante 1 hora potencioestáticamente. Esto se fundamenta en lo reportado previamente en la literatura, y en el monitoreo de las corrientes residuales durante la formación del óxido. En donde después de un lapso de tiempo, la corriente no sufre variaciones considerables.

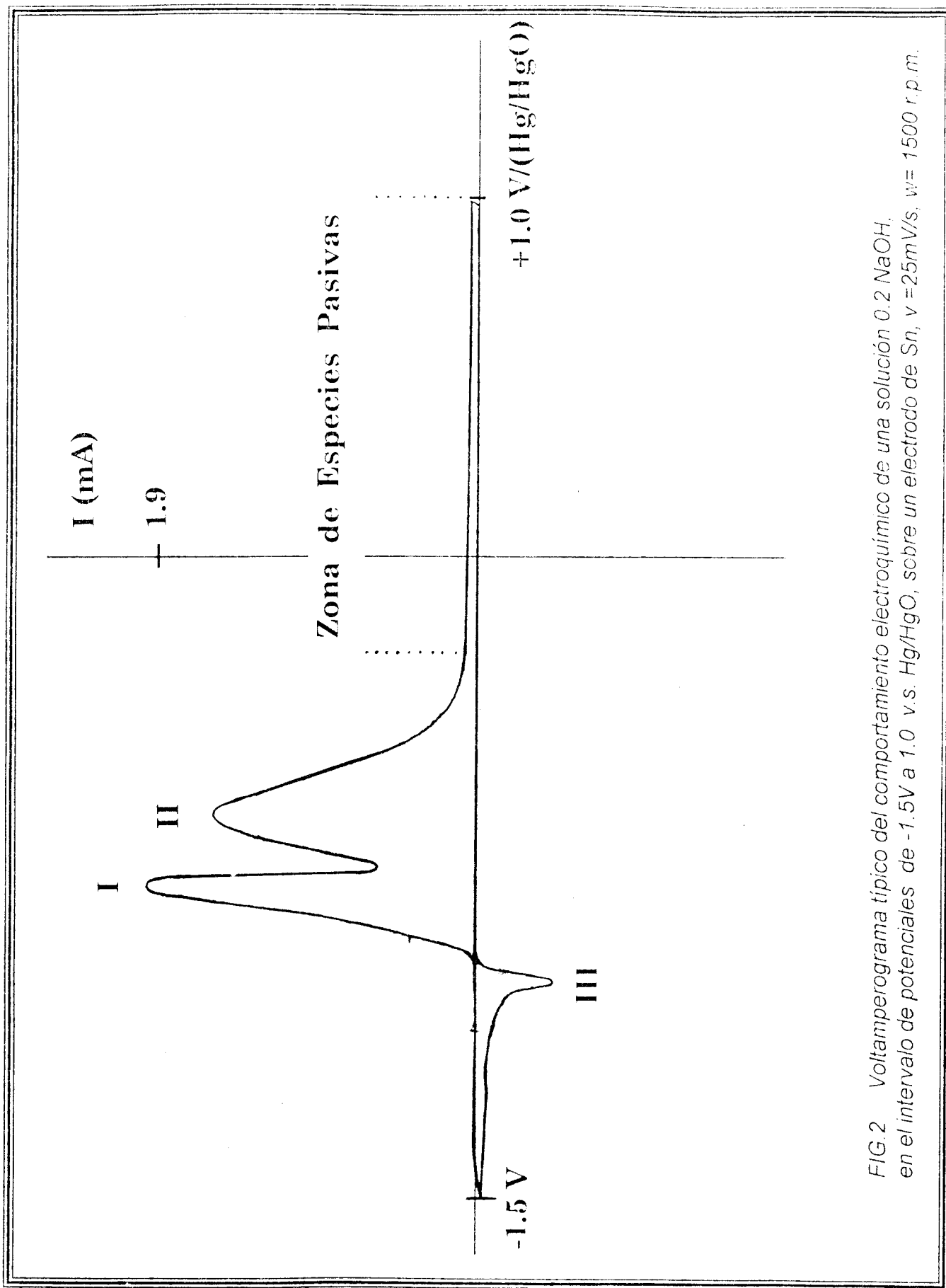


FIG. 2 Voltamperograma típico del comportamiento electroquímico de una solución 0.2 NaOH, en el intervalo de potenciales de -1.5V a 1.0 v.s. Hg/HgO, sobre un electrodo de Sn,  $v = 25\text{mV/s}$ ,  $w = 1500 \text{ r.p.m.}$

## **Capítulo TRES. Sección B**

*Estudio de Impedancia*  
*de las Películas Formadas sobre Sn*  
*en la Solución B,*  
*mediante Potenciales Anódicos*

### ESTUDIO DE IMPEDANCIA.

La finalidad de este estudio fue caracterizar las capas pasivas formadas sobre Sn a potenciales anódicos. Las películas se formaron en una solución de 0.2M NaOH. Los potenciales de formación de las películas, pertenecen a la zona pasiva establecida previamente. El estudio de Impedancia se llevó a cabo mediante la siguiente metodología.

- \* La solución 0.2M NaOH se burbujeó con gas nitrógeno, durante una hora antes de cada medida de impedancia.
- \* El electrodo de trabajo se pulió mecánicamente con papel esmeril 1200 y posteriormente se enjuagó con agua tridestilada.
- \* Después del pulido mecánico, el electrodo se sometió a una polarización catódica en -1.5 V/(Hg/HgO), durante 5 minutos previos a las medidas de impedancia.
- \* Terminado ese tiempo, se forma la película sobre el electrodo de Sn, a un potencial de formación  $E_F$ , perteneciente a la zona pasiva. Se eligieron seis diferentes potenciales:  $E_{F1} = -0.200V$ ,  $E_{F2} = 0.000V$ ,  $E_{F3} = 0.200V$ ,  $E_{F4} = 0.400V$ ,  $E_{F5} = 0.600V$ ,  $E_{F6} = 0.800V$ /(Hg/HgO).
- \* El electrodo de trabajo se rotó en todo momento a una velocidad de 1500 r.p.m. Se mantuvo en la celda de trabajo atmósfera de nitrógeno.
- \* La película pasiva se formó durante una hora bajo las condiciones explicadas anteriormente. Se monitoreó la corriente, la cual efectivamente fue disminuyendo

gradualmente con el tiempo, hasta llegar a un estado estacionario. Este comportamiento es el esperado si se trata de la formación de capas pasivas sobre una superficie metálica, como lo es el estaño.

✱ Transcurrido el tiempo de formación, se lleva a cabo la medida de impedancia. Esto se hace considerando los siguientes parámetros.

∅ La medida se llevó a cabo a los mismos potenciales en que se formaron las películas pasivas.  $E_{M1} = -0.200V$ ,  $E_{M2} = 0.000V$ ,  $E_{M3} = 0.200V$ ,  $E_{M4} = 0.400V$ ,  $E_{M5} = 0.600V$ ,  $E_{M6} = 0.800 V/(Hg/HgO)$

∅ A la amplitud de la perturbación se le dio el valor de  $\pm 10$ . mV.

∅ Se seleccionó un amplio rango de frecuencias para llevar a cabo las medidas de impedancia. Estas se hicieron entre 10 mHz a 100 Khz.

∅ En altas frecuencias se tomó el número de ciclos de 10. En tanto que en las bajas frecuencias sólo 3 ciclos, debido esto a que bajas frecuencias implican tiempos grandes.

Todo el desarrollo experimental se repitió completamente para cada uno de los potenciales listados anteriormente.

## ANALISIS DE RESULTADOS.

Los resultados de las medidas de impedancia, para los sistemas especificados anteriormente, se muestran en las Figuras 1, 2 y 3. (Ver gráficos después pag.7). Estas figuras muestran respectivamente el Diagrama Bode (fase/frecuencia), el Diagrama Bode (módulo impedancia/frecuencia), y el Diagrama Nyquist (-Zimag/Zreal).

Es importante hacer notar que los valores asociados a la impedancia (sobre todo lo referente al módulo de la impedancia), de los óxidos formados en solución hidróxido de sodio, tienen valores mucho menores que las capas pasivas formadas en solución de ácido bórico. Esto significa que la resistencia al paso de corriente, es mucho mayor en los óxidos formados en el medio ligeramente alcalino. Esta característica les da una propiedad muy importante en la protección a la corrosión. Esto comprueba lo reportado en la literatura [1], en donde se muestra la baja protección a la corrosión de las capas formadas en NaOH, en referencia a las capas formadas en ácido bórico, las cuales son muy protectoras.

Esta característica se comprueba al monitorear la corriente residual del estado estacionario, cuando se realiza la medida de impedancia sobre los óxidos formados. Los óxidos formados en ácido bórico, proporcionan corrientes del orden de los nanoamperes (nA), mientras que los formados en hidróxido de sodio proporciona corrientes del orden de los microamperes ( $\mu\text{A}$ ).

**Diagrama Bode (Fase/Frecuencia).**

Los diagramas trazados en la FIG. 1, para las capas formadas a los potenciales referidos en ella, muestran fundamentalmente cuatro zonas. Estas se han etiquetado como A, B, C y D.

La zona A (comprendida entre 1.00E4 Hz y 1.00E5 Hz, aprox.), presenta un valor de fase pequeño y casi constante. Este comportamiento puede ser atribuido a la impedancia debida a una resistencia etiquetada como Rs.

La zona B (comprendida entre 1.00E1 Hz y 1.00E4 Hz, aprox.), presenta un aumento de la fase hasta llegar a un valor grande y casi constante poco marcado, para después disminuir bruscamente. Este tipo de comportamiento se puede atribuir a la impedancia de un sistema R1-C1 acoplados en paralelo.

La zona C, (comprendida entre 1.00E-1 Hz y 1.00E1 Hz), presenta valores de fase negativos. Estos valores disminuyen hasta llegar a un valor constante, para después aumentar hasta valores siempre negativos. Lo que está relacionado a la impedancia de un sistema acoplado en paralelo R3-L, (donde L representa un inductor).

La zona D, (comprendida entre valores menores a 1.00E-1 Hz), muestra dos comportamientos diferentes. Por un lado, a potenciales anódicos grandes, la fase toma nuevamente valores positivos, incrementándose a medida que disminuye la frecuencia. Para potenciales más pequeños, solo se puede decir lo siguiente. No se observa que la fase tienda a aumentar con respecto a la frecuencia. Este comportamiento se puede atribuir a un acoplamiento en paralelo R2-C2.

**Diagrama Bode (Módulo Impedancia/Frecuencia).**

Los diagramas presentados en la FIG. 2, para las películas formadas a diferentes potenciales, muestran también básicamente cuatros zonas. Estas se han etiquetado como A, B, C y D.

La zona A (comprendida entre 1.00E4 Hz y 1.00E5 Hz, aprox.), presenta una independencia del módulo de la impedancia con respecto a la frecuencia. Este tipo de comportamiento puede ser perfectamente bien asociado a la impedancia de una resistencia  $R_s$ .

La zona B (comprendida entre 1.00E1 Hz y 1.00E4 Hz, aprox.), muestra una disminución del módulo a medida que la frecuencia aumenta. Comportamiento característico de la impedancia de un sistema capacitivo,  $C_1$ .

La zona C, (comprendida entre 1.00E-1 Hz y 1.00E1 Hz), presenta un ligero aumento del módulo de la impedancia a medida que la frecuencia aumenta. Esto puede ser atribuido sin lugar a dudas, a la impedancia de un elemento inductivo acoplado en paralelo con uno resistivo.

La zona D, (comprendida entre valores menores a 1.00E-1 Hz), muestra dos comportamientos diferentes. Por un lado, a potenciales más anódicos, el módulo tiende a aumentar a medida que la frecuencia disminuye. Por el otro, a potenciales más pequeños, tiende a permanecer constante con la frecuencia. Esto puede atribuirse a la impedancia de un acoplamiento resistivo-capacitivo, en paralelo,  $R_2-C_2$ .



**Diagrama Nyquist (-Zimag/Zreal).**

Los gráficos mostrados en la FIG. 3, para las películas formadas a los potenciales referidos, no se pueden dividir en zonas comunes de estudio. Sin embargo, se observa lo siguiente.

Los gráficos trazados en el diagrama parten del mismo valor de Zreal, esto reafirma la proposición de que en las altas frecuencias se tiene la contribución a la impedancia de una resistencia Rs.

Seguida a esta, los valores de la parte imaginaria de la impedancia aumentan gradualmente hasta llegar a un valor constante, para después disminuir, también gradualmente. Esto traza lo que se conoce como un semicírculo resistivo-capacitivo R1-C1. Reafirmando con lo que se propuso con los dos diagramas descritos anteriormente.

Claramente se puede observar que después de la contribución R1-C1, se trazan las contribuciones resistivas-inductivas, respectivas. Estas contribuciones se notan en el diagrama con la presencia de semicírculos de valores negativos de Zimag. Corroborando la contribución a la impedancia de un sistema acoplado en paralelo R3-L.

Finalmente, y sólo para potenciales anódicos por arriba de cero, se presenta el trazo de otra posible contribución resistiva-capacitiva R2-C2.

***DOS TIPOS DE RESPUESTAS.***

Al igual que como sucedió para el primer sistema estudiado, las respuestas de impedancia electroquímica del sistema en estudio pueden dividirse en dos grupos. Esto se puede observar claramente en la FIG 4.

El primer grupo lo componen las respuestas de impedancia para las capas formadas a  $E_F = -0.200$  V y  $0.00$  V/(Hg/HgO).

El segundo está constituido por las respuestas de impedancia de las películas formadas a  $E_F = 0.200$  V,  $0.400$  V,  $0.600$  V y  $0.800$  V/(Hg/HgO).

# DIAGRAMA BODE. Solución B

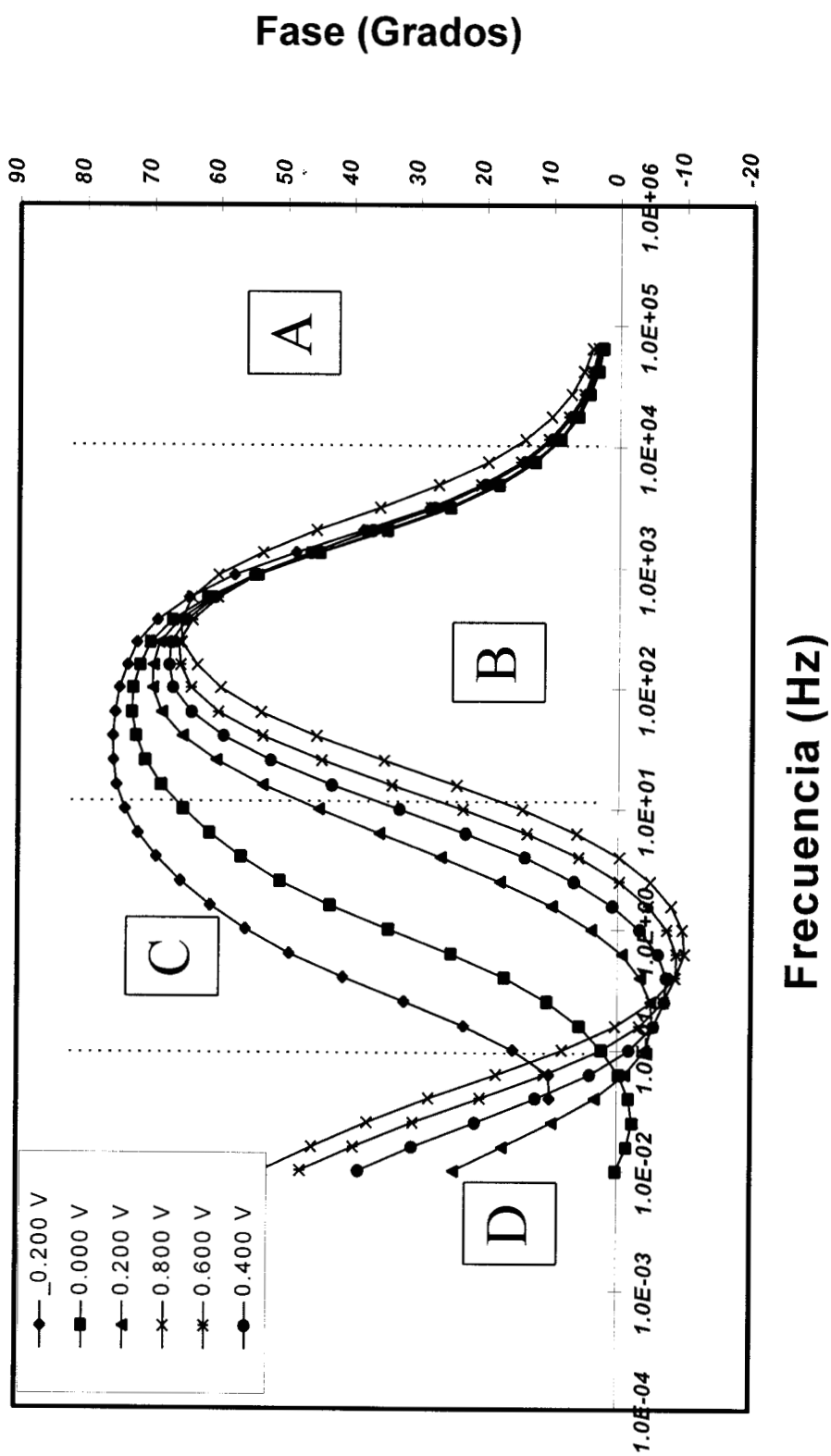


FIG.1 Diagrama Bode (fase/frecuencia), para las películas pasivas formadas sobre Estaño a diferentes potenciales anódicos, en la solución B.

# DIAGRAMA BODE. Solución B.

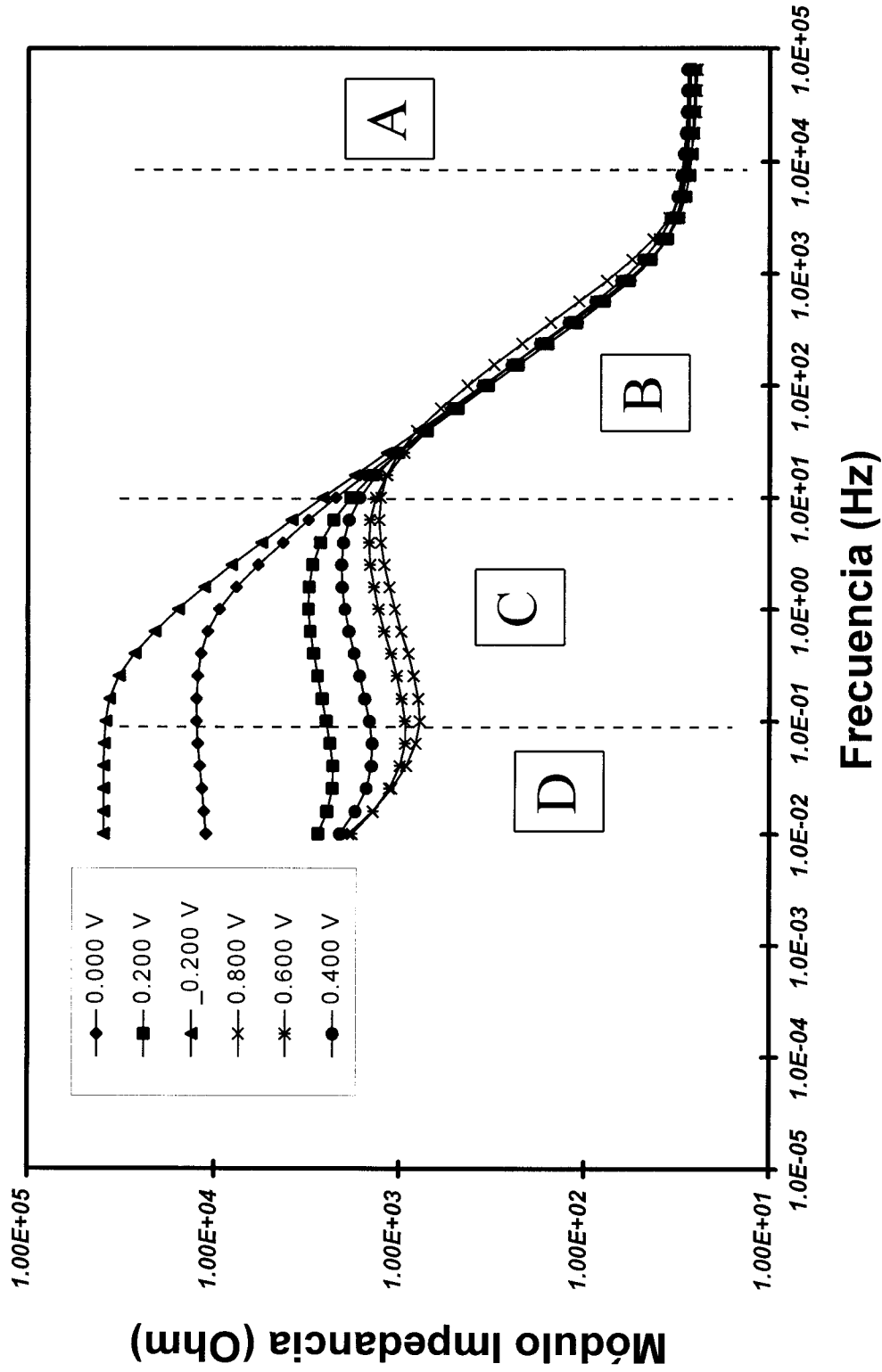
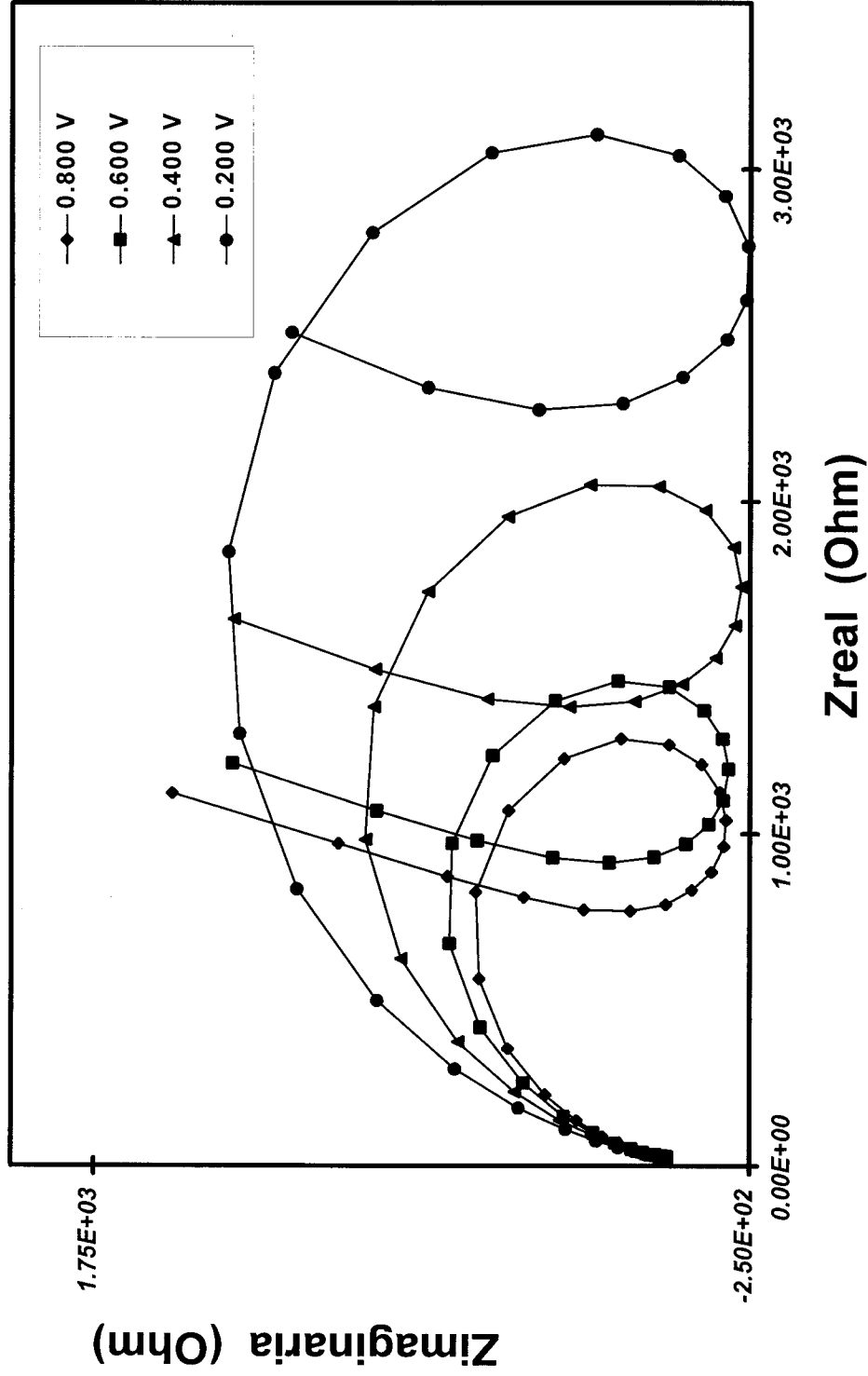


FIG.2 Diagrama Bode ( fase/frecuencial), para las películas pasivas formadas sobre Estaño a diferentes potenciales anódicos, en la solución B.

# DIAGRAMA NYQUIST COMPARATIVO

## Solución B.



**FIG.3** Diagrama Nyquist ( Zimag/Zreal), para las películas pasivas formadas sobre Estaño a diferentes potenciales anódicos, en la solución B.

DIAGRAMA BODE COMPARATIVO  
Solución B.

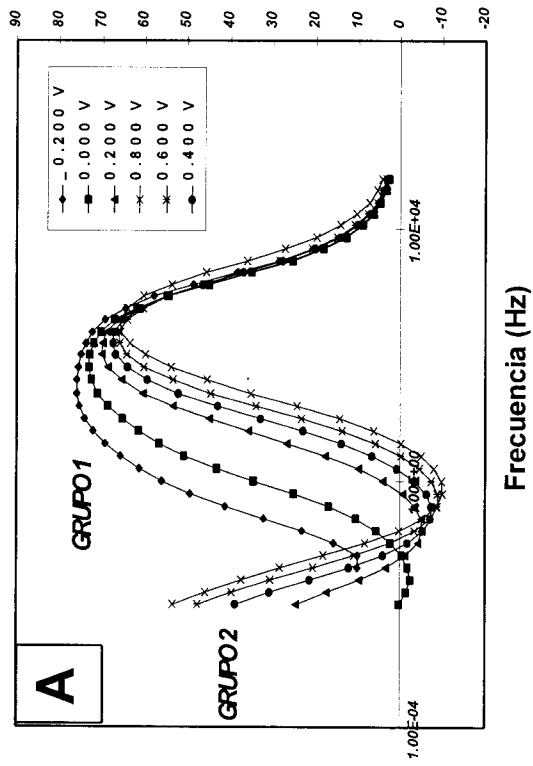


DIAGRAMA BODE COMPARATIVO  
Solución B.

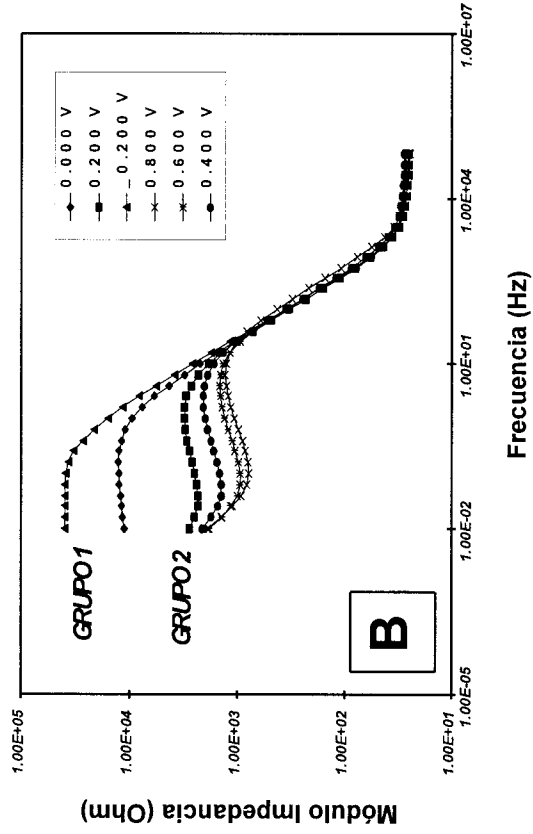


DIAGRAMA NYQUIST COMPARATIVO  
Solución B.

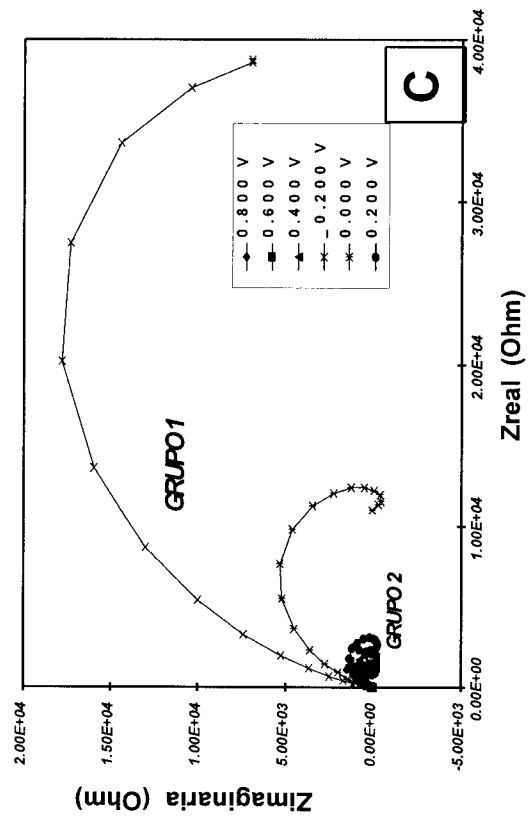


FIG. 4. Espectros de Impedancia Electroquímica,  
para las capas pasivas formadas a distintos potenciales  
anódicos sobre un electrodo de estaño  
en una solución 0.2M NaOH.

***FUNCION DE TRANSFERENCIA.***

Mediante la información anteriormente obtenida, se propone lo siguiente. El comportamiento electroquímico del estaño, pasivado a diferentes potenciales anódicos, en una solución 0.2 M NaOH, (pH= 14), puede describirse mediante una Función de Transferencia. Esta Función de Transferencia (Ver FIG. 5, después de la pag.8), presenta contribuciones a la impedancia asociados a los siguientes elementos.

⌘ Una resistencia  $R_s$ .

⌘ Un acoplamiento en paralelo ( $R_1-C_1$ ).

⌘ Otro acoplamiento en paralelo ( $R_2-C_2$ ).

⌘ Y finalmente, una contribución (L-R).

El Circuito Equivalente asociado a esta Función de Transferencia, se muestra en la FIG. 6.

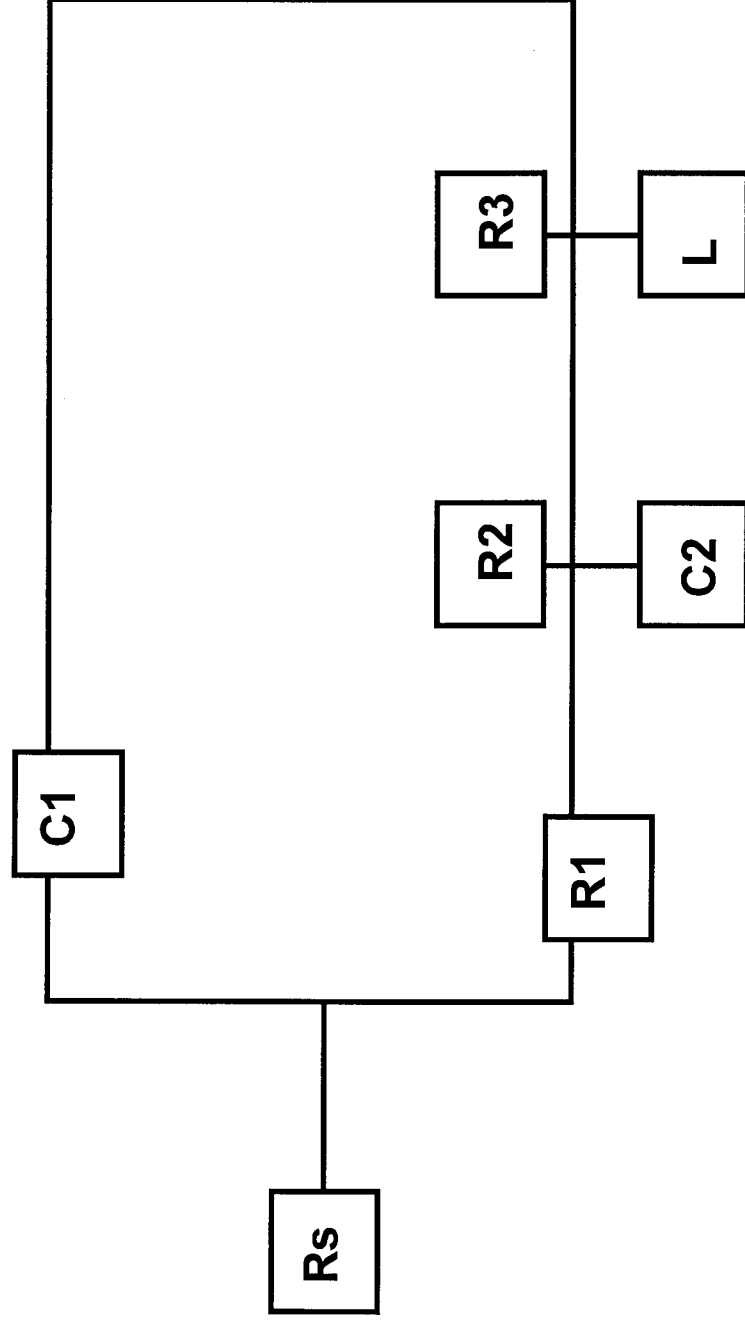
## FUNCION DE TRANSFERENCIA.

$$Z(j\omega) = R_s + \frac{1}{j\omega C_1 + R_1 + \frac{R_2}{1 + j\omega C_2 R_2} + \frac{R_3 L}{R_3 + L}} \quad -1$$

FIG. 6 Función de Transferencia para las Capas Pasivas Formadas Anódicamente sobre Sn, en una solución 0.2M NaOH



# CIRCUITO EQUIVALENTE



**FIG. 6** Circuito Equivalente que modela las capas de óxido formadas a potenciales anódicos, sobre un electrodo de estaño, en una solución 0.2 M NaOH.

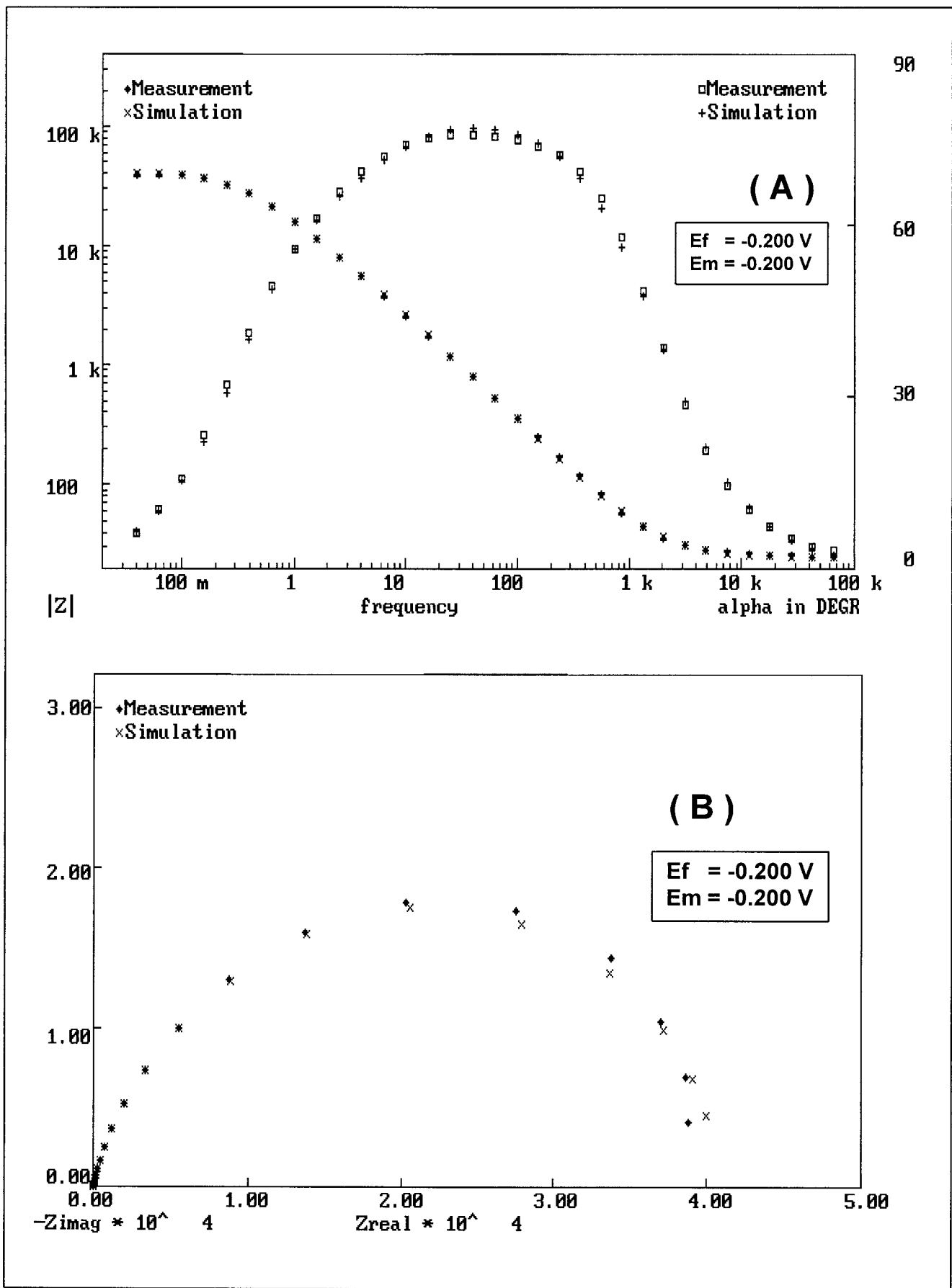
### **Simulación Computacional de las Medidas de Impedancia.**

Con el Circuito Equivalente se hizo la simulación de los datos de impedancia experimentales del sistema en estudio, utilizando como en el caso anterior, Equivalent Circuit.

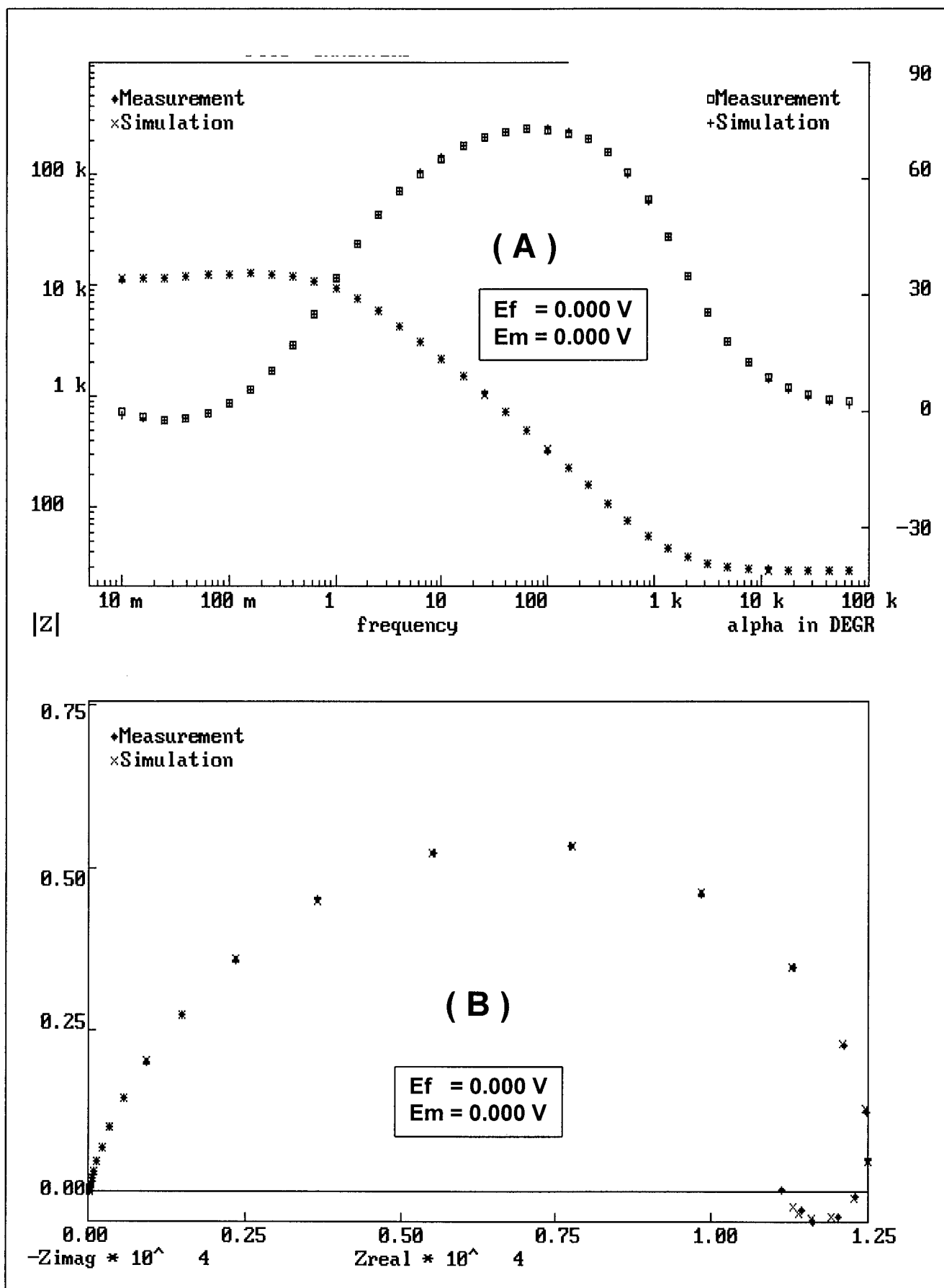
Como resultado de la Simulación se obtuvieron una serie de datos. Los cuales se graficaron en los diagramas respectivos de Bode y Nyquist. Estos gráficos teóricos se compararon con los gráficos de las medidas experimentales.

Los gráficos de la comparación Simulación\_Experimento, se trazaron para cada uno de los potenciales de medida  $E_M = -0.200V, 0.000V, 0.200V, 0.400V, 0.600V$  y  $0.800 V/(Hg/HgO)$ .

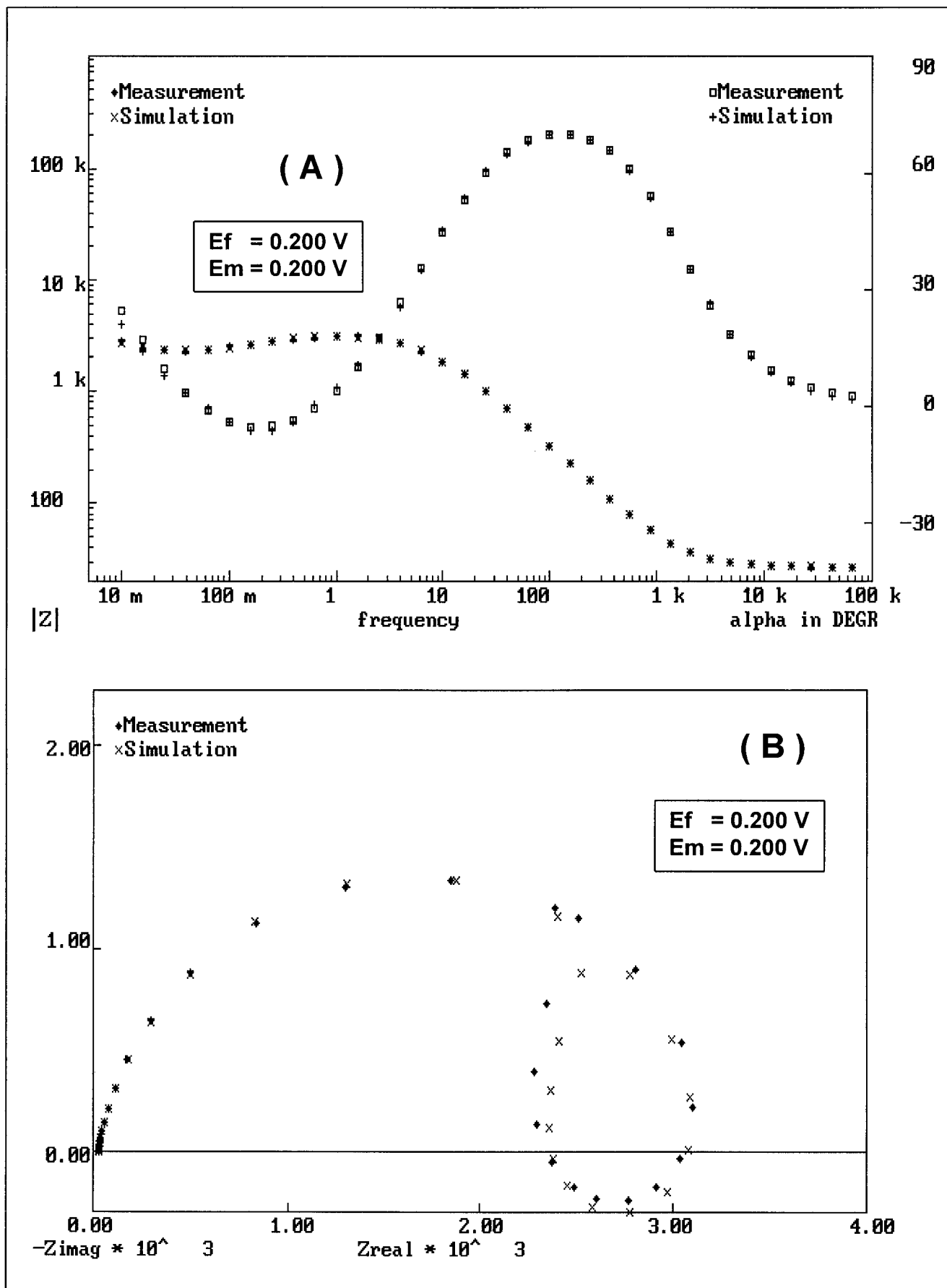
Estos gráficos comparativos Simulación\_Experimento para cada potencial, se muestran a continuación.



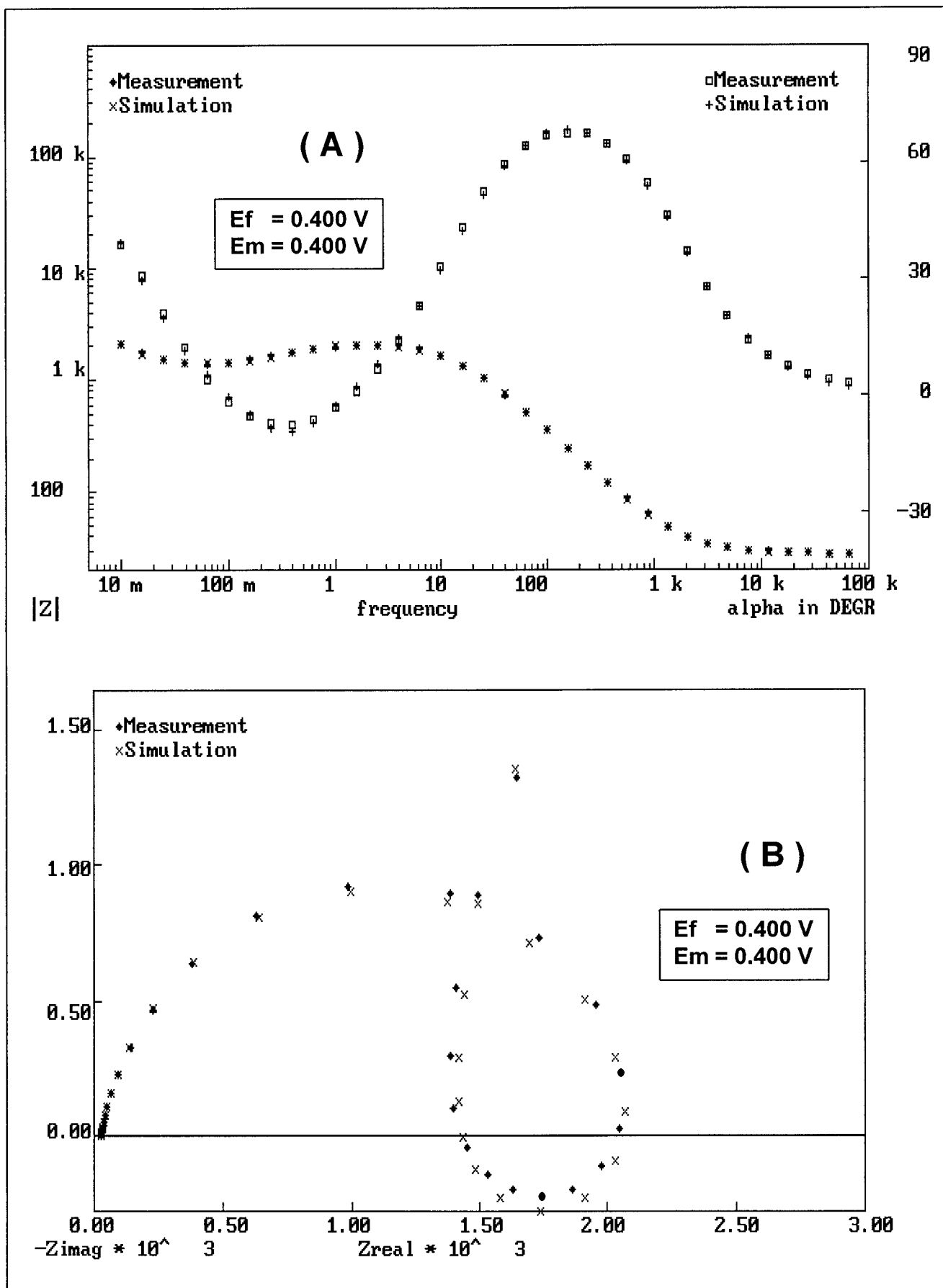
**FIG.1** Diagramas de Bode ( A ), y Nyquist ( B ), de la capa pasiva formada en Estaño en la solución B, con  $E_f = -0.200\text{V}$  y  $E_m = -0.200\text{V}$ .



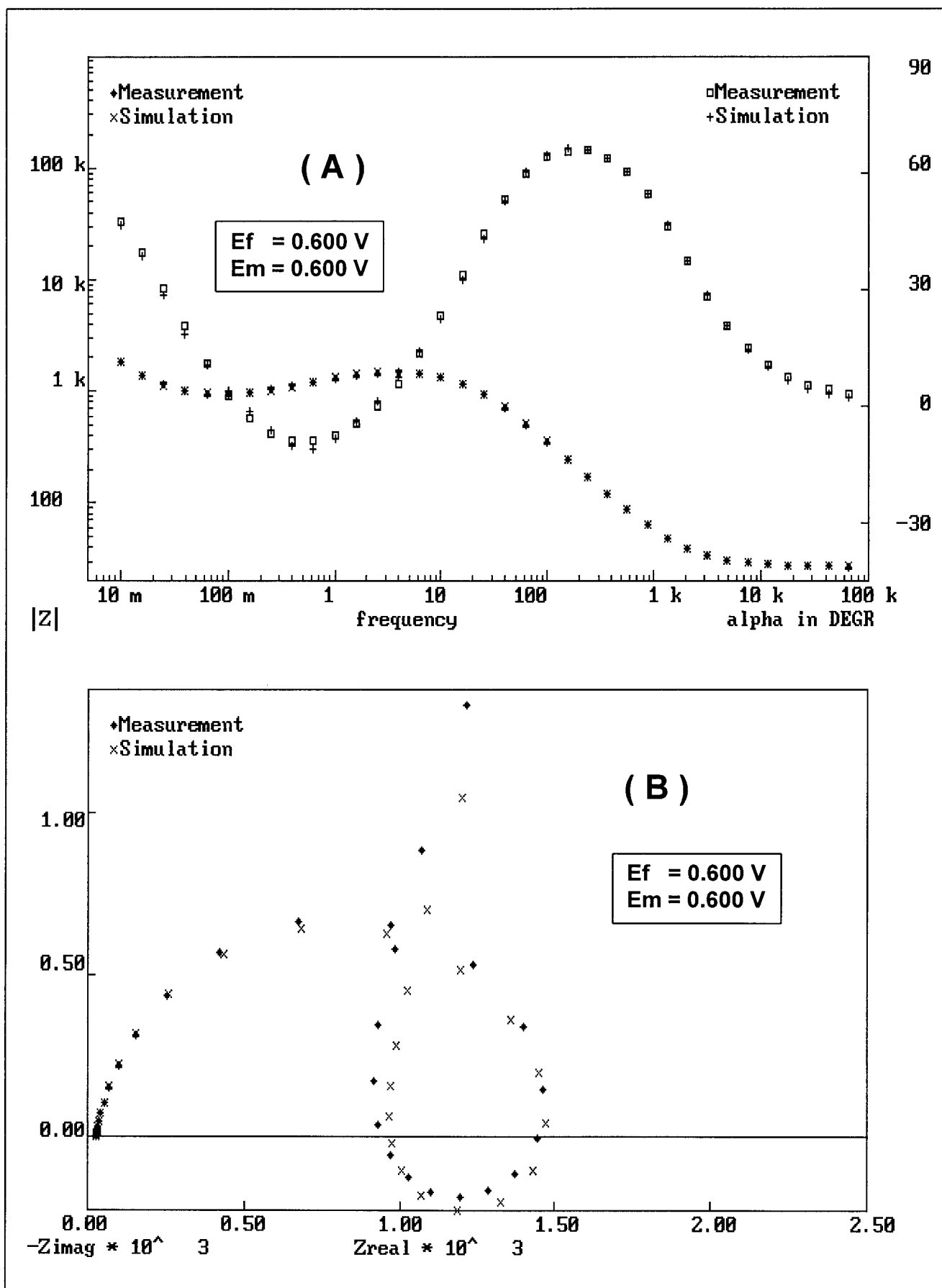
**FIG.2** Diagramas de Bode ( A ), y Nyquist ( B ), de la capa pasiva formada en Estaño en la solución B, con  $E_f = 0.000\text{V}$  y  $E_m = 0.000\text{V}$ .



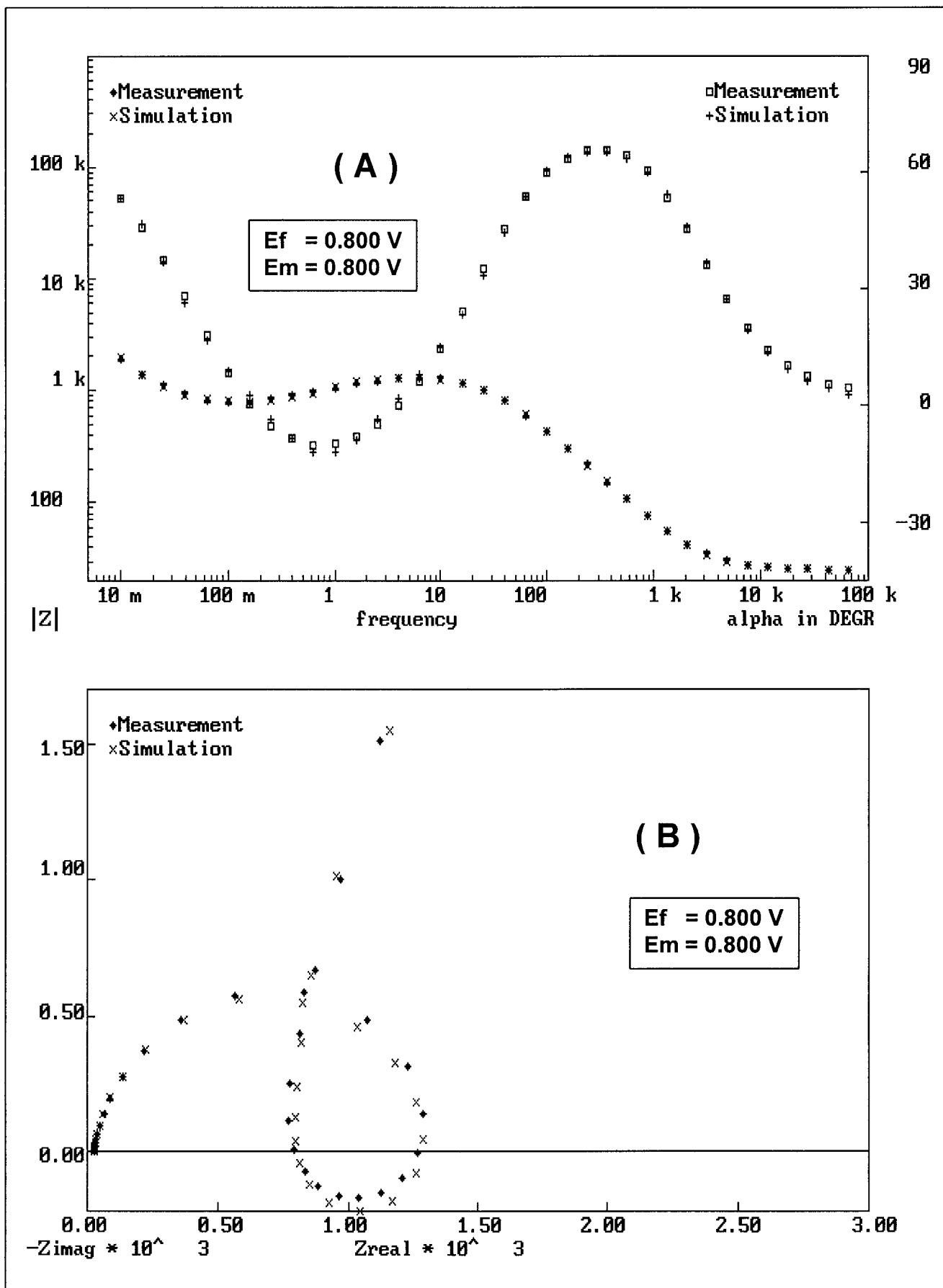
**FIG.3** Diagramas de Bode (A), y Nyquist (B), de la capa pasiva formada en Estaño en la solución B, con  $E_f = 0.200V$  y  $E_m = 0.200V$ .



**FIG.4** Diagramas de Bode (A), y Nyquist (B), de la capa pasiva formada en Estaño en la solución B, con  $E_f = 0.400\text{V}$  y  $E_m = 0.400\text{V}$ .



**FIG.5** Diagramas de Bode (A), y Nyquist (B), de la capa pasiva formada en Estaño en la solución B, con  $E_f = 0.600\text{V}$  y  $E_m = 0.600\text{V}$ .



**FIG.6** Diagramas de Bode ( A ), y Nyquist ( B ), de la capa pasiva formada en Estaño en la solución B, con  $E_f = 0.800\text{V}$  y  $E_m = 0.800\text{V}$ .



### **PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS DEL CIRCUITO EQUIVALENTE.**

Hay que observar, que las medidas de impedancia simuladas con el Circuito Equivalente se traslapan casi punto a punto con las medidas de impedancia experimentales. Nuevamente, esto no solo ocurre para un potencial sino para todas las capas pasivas formadas a los distintos potenciales anódicos.

Es decir, que el Circuito Equivalente, modela adecuadamente todas las capas pasivas, ya que es posible reproducir muy fielmente mediante este, todos los datos experimentales de impedancia electroquímica.

De la simulación computacional ya mencionada, se obtienen también los valores característicos que toman cada uno de los elementos que forman parte del Circuito Equivalente. Para cada capa pasiva formada a un determinado potencial, se determinaron estos valores característicos, los cuales se listan en la Tabla Uno.

**TABLA UNO: PARAMETROS CARACTERSTICOS DEL CIRCUITO EQUIVALENTE.**

**1. GRUPO UNO DE RESPUESTAS.**

$E_F$ (V)	$R_S$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$C_1$ (F/cm <sup>2</sup> )	$R_1$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$C_2$ (F/ cm <sup>2</sup> )	$R_2$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$L$ (H cm <sup>2</sup> )	$R_L$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )
-0.200	27.5	6.907 E-6	3.750 E4	11.18 E-6	2.569E 4	5.023 E3	3.123 E3
0.000	27.7	7.219 E-6	1.122 E4	7.636 E-6	6.733 E3	5.930 E3	1.796 E3

**2. GRUPO DOS DE RESPUESTAS.**

$E_F$ (V)	$R_S$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$C_1$ (F/cm <sup>2</sup> )	$R_1$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$C_2$ (F/ cm <sup>2</sup> )	$R_2$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$L$ (H cm <sup>2</sup> )	$R_L$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )
0.200	27.7	7.712 E-6	8.200 E2	3.080 E-6	1.471 E3	5.830 E2	9.243 E2
0.400	27.6	7.016 E-6	4.933E 2	2.477 E-6	8.829 E2	2.641 E2	7.228 E2
0.600	27.7	6.525 E-6	3.143 E2	1.487 E-6	7.915 E2	1.260 E2	5.771 E2
0.800	27.7	4.897 E-6	2.250 E2	1.878 E-6	5.265 E2	8.396 E1	5.435 E2

### **MODELO DE LA INTERFASE ELECTROQUÍMICA.**

Después de esto, se asoció cada uno de los elementos que componen al Circuito Equivalente, a una región de la interfase en estudio.

La  $R_s$  corresponde a la resistencia al paso de corriente debida a la solución electrolítica. La  $C_1$  es asociada a la capacidad de la doble capa eléctrica, y la  $R_1$  a la resistencia a la transferencia de carga. Los restantes parámetros, ( $R_2-C_2$ ), corresponden a las propiedades de la capa pasiva de óxido, así como de los procesos que en ella ocurren, ( $R_3-L$ ).

La contribución inductiva está específicamente relacionada, a la existencia de intermediarios adsorbidos en el proceso de disolución. Esto concuerda perfectamente con lo establecido en la literatura.

## CONCLUSIONES.

En el caso aquí analizado, también es posible observar dos grupos de respuestas de los óxidos formados. Para potenciales iguales o menores a  $0.00\text{V}/(\text{Hg}/\text{HgO})$ , las capacitancias asociadas a los óxidos de estaño (C2), son muy grandes, indicando un grosor de película muy pequeño. Esto podría ser asociado a la formación inicial de grupos adsorbidos de  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ , formados en los procesos iniciales de la formación del óxido [2]. De esta manera se podría proponer como hipótesis que en este intervalo de potencial, la película de óxido es muy delgada porque sólo se tiene moléculas absorbidas de  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ . Esto se confirma al observar los valores de resistencia de transferencia de carga (R1), en esta zona de potenciales, los cuales son mucho más importantes que los obtenidos en los óxidos formados a potenciales mayores a  $0.00\text{ V}/(\text{Hg}/\text{HgO})$ .

Por otra parte, para las películas de óxidos formadas a potenciales mayores a  $0.00\text{ V}/(\text{Hg}/\text{HgO})$ , se observa que las capas de óxidos crecen de manera considerable ya que la capacitancia asociada al óxido (C2), disminuye conforme el potencial de formación aumenta. Así mismo, es posible establecer que en esta zona de potenciales de formación de óxidos, el mecanismo de transferencia de carga se modifica completamente, R1 cambia. De esta manera se puede proponer que en esta zona, el mecanismo disolución-precipitación es cada vez más importante. Lo que se confirma al observar el aumento de la contribución inductiva conforme el potencial aumenta.

El mecanismo de disolución-precipitación, forma óxidos bastantes porosos, provocando al mismo tiempo que las capas así formadas sean menos protectoras. Estas porosidades formadas en la películas de óxidos, podrían provocar efectos inductores, sin que se lleguen a detectar efectos difusivos relacionados.

### PROPIEDADES SEMICONDUCTORAS DE LAS PELÍCULAS PASIVAS.

De la misma manera que para los óxidos de estaño formados en solución de ácido bórico, también se lleva a cabo un estudio de las características semiconductoras de los óxidos formados en solución de hidróxido de sodio. Esta se hizo mediante la siguiente metodología.

- ★ La solución A se burbujeó con gas nitrógeno, durante una hora antes de cada medida de impedancia.
- ★ El electrodo de trabajo se pulió mecánicamente con papel esmeril 1200 y posteriormente se enjuagó con agua tridestilada.
- ★ Después del pulido mecánico, el electrodo se sometió a una polarización catódica en  $-1.5$  V/(Hg/HgO), durante 5 minutos previos a las medidas de impedancia.
- ★ Terminado ese tiempo, se forma la película sobre el electrodo de Sn, a un potencial de formación  $E_F$ , perteneciente a la zona pasiva.  $E_{F4}=0.200$ V,  $E_{F5} = 0.400$ V,  $E_{F6} = 0.600$ V y  $0.800$  V/(Hg/HgO).
- ★ El electrodo de trabajo se rotó en todo momento a una velocidad de 1500 r.p.m. Se mantuvo en la celda de trabajo atmósfera de nitrógeno.
- ★ La película pasiva se formó durante **5 horas** bajo las condiciones explicadas anteriormente.

- ★ Transcurrido el tiempo de formación, se lleva a cabo la medida de impedancia. Esto se hace considerando los siguientes parámetros.
- \* La medida se llevó a cabo a *potenciales iguales o menores* en que se formaron las películas pasivas. Por ejemplo para  $E_{F6} = 0.800V$ ,  $E_{M1} = 0.800V$ ,  $E_{M2} = 0.700V$ ,  $E_{M3} = 0.600V$ ,  $E_{M4} = 0.500V$ ,  $E_{M5} = 0.400V$ , ...
  - \* A la amplitud de la perturbación se le dió el valor de  $\pm 10$  mV.
  - \* Se seleccionó un **pequeño** intervalo de frecuencias para llevar a cabo las medidas de impedancia. Estas se hicieron entre 1 kHz a 100 KHz.
  - \* Se tomó el número de ciclos de 10.

Todo el desarrollo experimental se repitió completamente para cada uno de los potenciales de potenciales de formación.

La Figuras 13 y 14 muestra los resultados obtenidos para los óxidos formados a 0.200, 0.400, 0.600 y 0.800 V/(Hg/HgO).

FIG. 13 CAPACIDADES PARA LAS PELICULAS PASIVAS FORMADAS SOBRE ESTAÑO EN LA SOLUCION B.

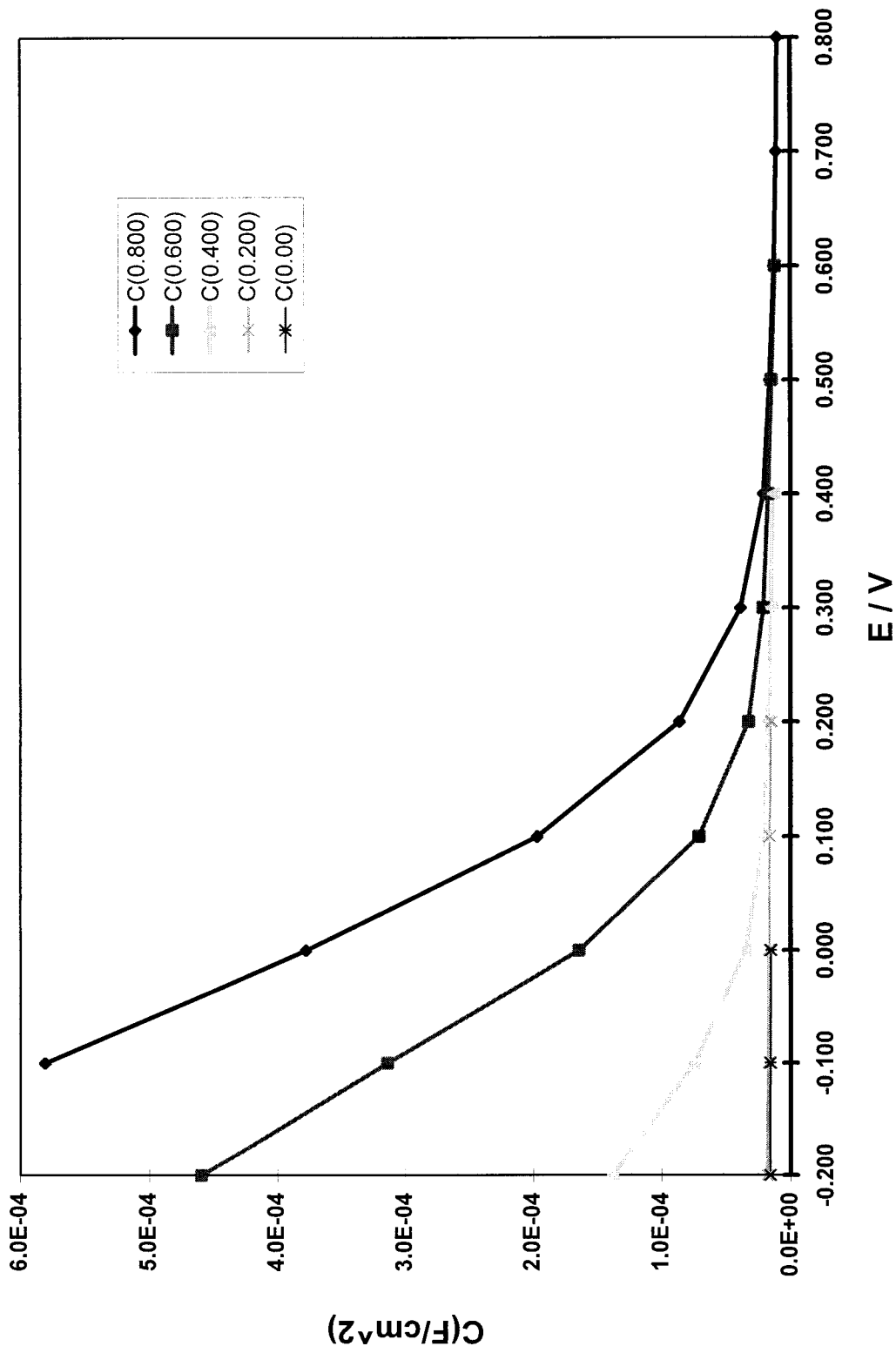
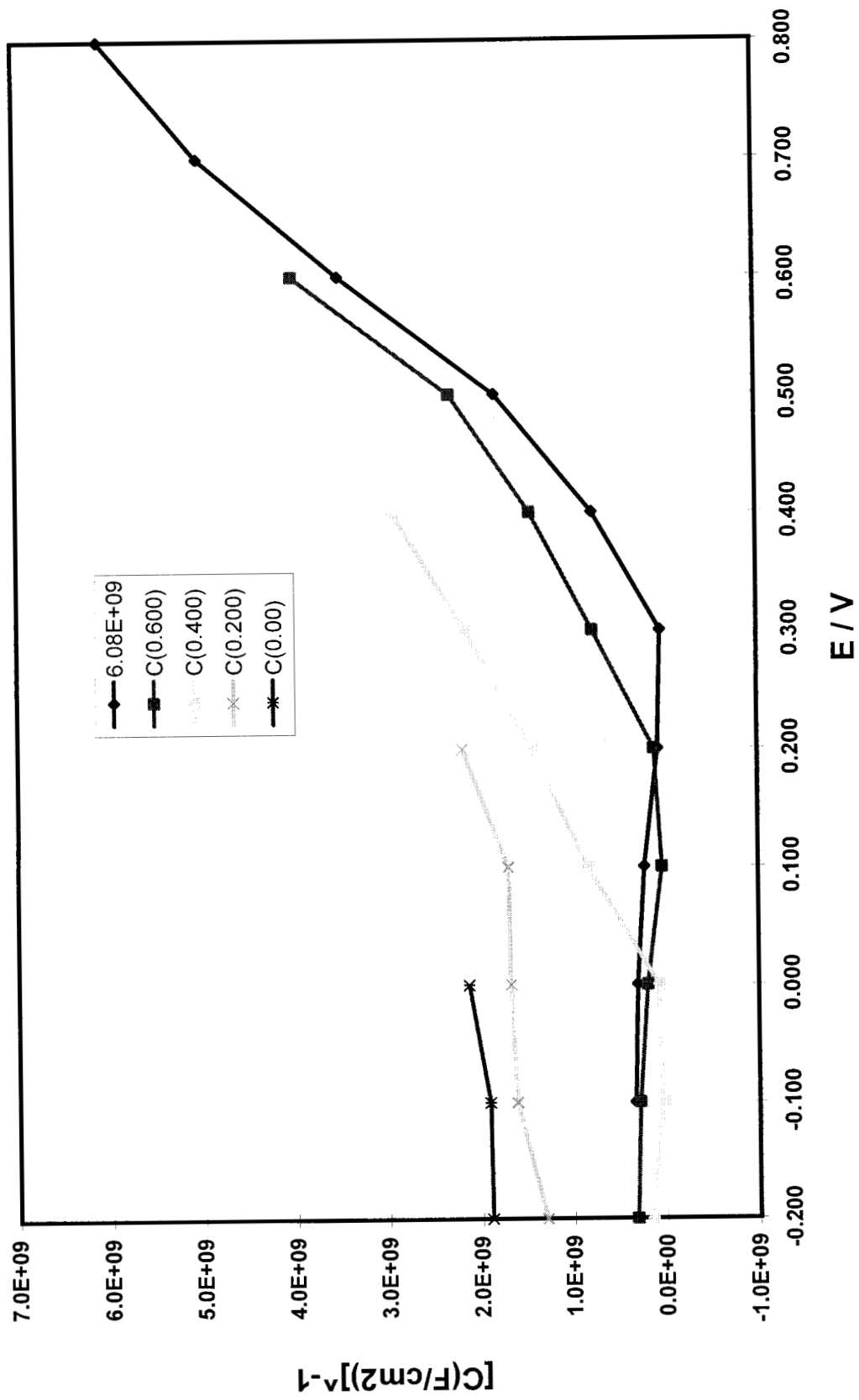


FIG. 14 ESPACIO DE CARGA PARA LAS PELICULAS PASIVAS FORMADAS SOBRE ESTAÑO EN LA SOLUCION B.





## CONCLUSIONES.

La figura 13 muestra la influencia del potencial de medida sobre la capacidad (C2), de los óxidos formados en NaOH en potenciales comprendidos en el intervalo de potenciales entre a 0.00 a 1.00 V/(Hg/HgO).

Para óxidos formados a potenciales mayores a 0.00 V/(Hg/HgO), se observa que la capacitancia disminuye conforme el potencial de medida aumenta. Esto es característico de un semiconductor tipo n. De esta manera, los óxidos formados a potenciales muy positivos, tanto en la solución de hidróxido de sodio como en la de ácido bórico, tienen el mismo comportamiento semiconductor, apesar de las características diferentes de espesor y composición. Esto podría ser sorprendente, y podría ser explicado con la teoría de semiconductores amorfos [3]. Por otra parte, se podría proponer, que en ambas capas existe un mismo tipo de compuesto (entre el metal y las primeras capas adsorbidas), responsable de las características de semiconducción, y que la morfología de las capas solamente cambia conforme se modifica el medio de formación del óxido.

Por otra parte, para óxidos formados a potenciales mayores a 0.00V/(Hg/HgO), se observa que el potencial de banda plana (Figura 14), se modifica conforme el potencial de formación cambia. Esto significa que el óxido responsable de la semiconducción es de naturaleza química diferente.

De esta manera se muestra, que también en solución de hidróxido de sodio, se forman óxidos de composición diferente aún a potenciales muy positivos, lo que no está bien descrito en la literatura. Esta diferencia de composición, podría deberse a la competencia disolución-precipitación que se efectúa durante la formación del óxido en estos medios.

De las figura A y B se puede observar que para los óxidos formados a potenciales menores o iguales a 0.00 V/(Hg/HgO), el espacio de carga se satura, es decir que no hay variación de

$1/CSC^2$  con el potencial. Esta saturación podría ser explicada por la presencia de una capa muy delgada de óxido, que concuerda con lo descrito en párrafos anteriores.

**REFERENCIAS**

**[1] S. D. Kapusta and Hacerman.**

Electrochim. Acta 25, 1625 (1980).

**[2] N.A. Hampson and N.E. Spenser.**

Brit. Corrosion, 3, 1 (1968).

**[3] T.D. Burleigh and H. Gerischer.**

J. Electrochem. Soc. 135, 2839 (1988).

**Capítulo CUATRO Sección A**

**La Impedancia.**

## LA IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.

La Técnica de Impedancia Electroquímica, en los últimos años se ha considerado una herramienta poderosa para el estudio de semiconductores, metales pasivantes, corrosión, así como diferentes interfases electroquímicas de interés.

Mes tras mes, en prestigiosas revistas internacionales, así como en diversos Congresos de gran tradición, se presentan trabajos en donde la principal técnica experimental utilizada, ha sido la Impedancia Electroquímica. En estos foros, así como en los diferentes libros que tratan de esta técnica, se mencionan palabras y conceptos, a los que el lector se ha ido acostumbrando o familiarizando. Un ejemplo de dicho lenguaje son las palabras tales como Nyquist, inductor, Bode, función de transferencia. Sin embargo, no se logra comprender, el porque los conceptos y la terminología empleada se asocia más directamente a la Electricidad y no a la Química.

Por estas razones, es importante mencionar que los conceptos son únicos, no así su **aplicación** y mucho menos su **interpretación**. Esto quiere decir, que se puede medir la Impedancia de una Membrana Biológica, de alguna Amalgama de uso dental, de algún Óxido, de algún Semiconductor o de algún Material Corrosivo, y no solamente la Impedancia de un Circuito Eléctrico.

Evidentemente, la interpretación de cada uno de los resultados, no puede ser la misma. Esta dependerá fundamentalmente del área de trabajo, llámese Electrónica, Médica, Química, Biológica, etc.

Debe ser claro entonces, que la utilización del lenguaje y de los conceptos ya mencionados, se deben a que la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, está basada en aplicar a **Sistemas Electroquímicos**, toda la teoría que respalda a los Circuitos Eléctricos. Sin que esto quiera decir que el sistema electroquímico esté

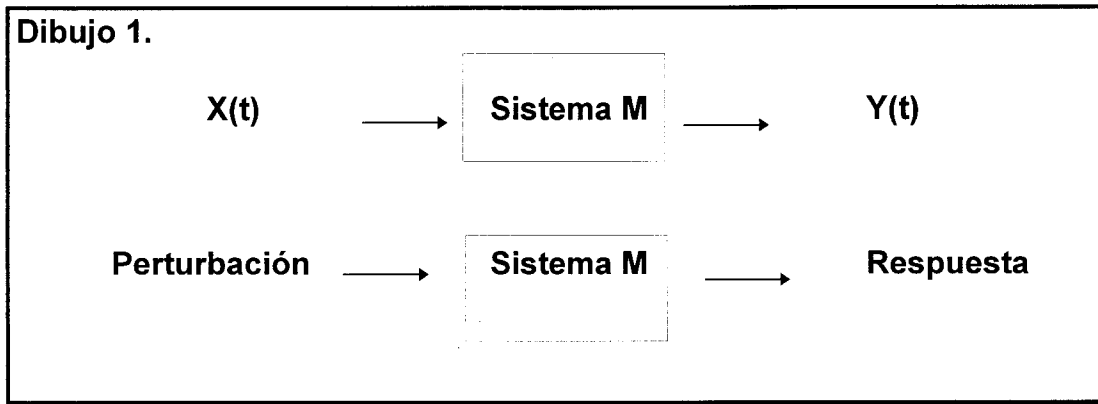
constituido de pequeñísimas resistencias, inductores, o cualquier elemento de circuito como tal.

Para simplificar el análisis del sistema, se construyen algunos modelos que representan la idealización de los procesos reales y, en consecuencia, son sólo una aproximación de tales sucesos.

Sin embargo, al realizar combinaciones adecuadas de estos modelos ideales, se puede llegar a representar prácticamente cualquier proceso electroquímico en forma satisfactoria. Por esta razón, en la Impedancia Electroquímica, siempre que se habla de elementos de circuito, tales como resistencias, inductores, capacitores, se está aludiendo a los modelos idealizados.

**FUNCION DE TRANSFERENCIA.**

Sea un sistema M, que cumpla con la condición de linealidad, al cual se le aplica una perturbación  $X(t)$ , función de tiempo, la respuesta  $Y(t)$  a dicha perturbación será de igual manera una función del tiempo. (Dibujo 1).



Si  $X(t)$  la señal de entrada o perturbación, es una onda sinusoidal de pequeña amplitud

$$X(t) = A \text{ sen } (\omega t) \tag{1}$$

la respuesta o señal de salida  $Y(t)$ , será también una onda sinusoidal pero con una diferente fase  $\phi$ . La fase cambia de acuerdo al tipo de proceso presente en el sistema M. Por lo que la respuesta  $Y(t)$ , se adelantará o retrasará con respecto a  $X(t)$ , en función precisamente, de los procesos efectuados en M.

$$Y(t) = B \text{ sen } (\omega t + \phi) \tag{2}$$

Al tener la correspondencia de una señal de entrada  $X(t)$ , con una señal de salida  $Y(t)$ , con las características anteriores, se puede definir lo que se conoce como una **Función de Transferencia  $H(t)$** , la cual esta dada por

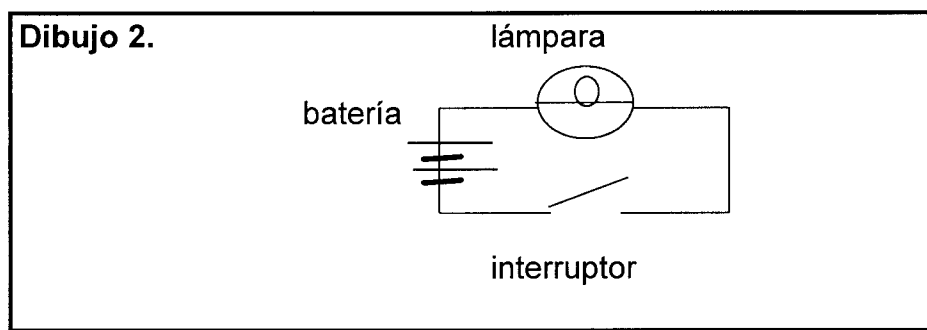
$$H(t) = X(t) / Y(t) \quad (3)$$

cuando X(t) es el Voltaje y Y(t) la corriente, la función de transferencia recibe el nombre de Impedancia, etiquetada como Z(T). En tanto que si X(t) es la corriente y Y(t) el voltaje, la función de transferencia es llamada Admitancia.



**Función de Transferencia de un Circuito Eléctrico.**

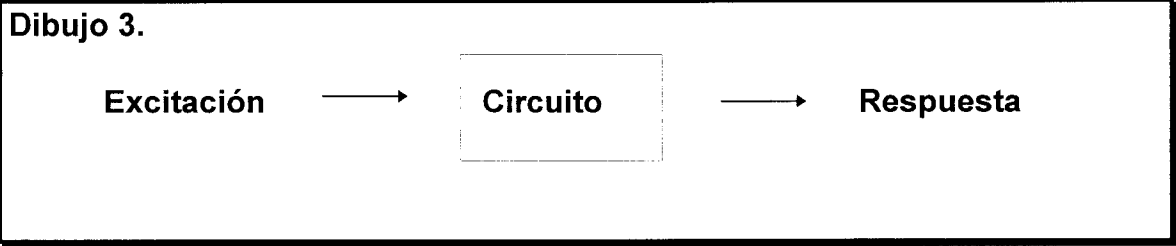
Un circuito eléctrico puede ser considerado como un sistema dinámico, es decir, como un conjunto de componentes interconectados en el cual ciertas señales, llamadas excitaciones, producen otras señales, llamadas respuestas, siguiendo un proceso de causa y efecto. Considérese por ejemplo el circuito del Dibujo 2.



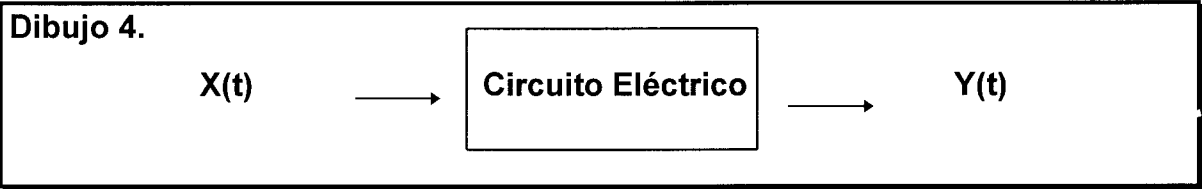
En este circuito existe una señal de excitación constituida por un voltaje que proporciona la batería. La señal correspondiente a la respuesta será la corriente eléctrica que se establecerá en el circuito al cerrar el interruptor.

La presencia de la corriente en el circuito se manifiesta por el encendido de la lámpara.

En general, un sistema eléctrico cualquiera, sin importar de qué tipo de elementos, cantidad, o arreglos que estos tengan dentro del circuito, puede ser representado por un diagrama de bloques, (Dibujo 3), como el que se muestra a continuación.



Este dibujo nos es más que una representación simplificada del circuito eléctrico representado en la figura 2, o de cualquier otro, en el cual la flecha que entra representa la excitación (Voltaje), el cuadro representa el sistema y la flecha que sale representa la respuesta (Corriente). Note que la excitación es una función de tiempo, y que le corresponde una respuesta de la misma característica, es decir, también función del tiempo.



por lo que se le puede asociar al circuito eléctrico su Función de Transferencia :

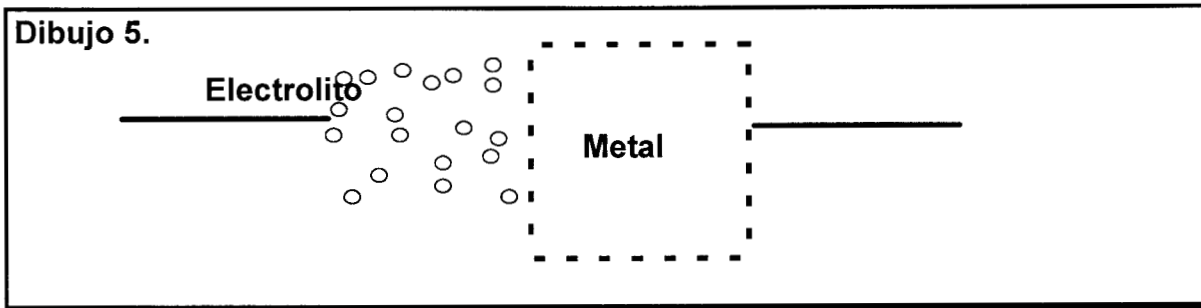
$$H(t) = X(t) / Y(t) \quad (4)$$

Sustituyendo el tipo de señales que son la excitación, así como la respuesta, se tiene que la función de transferencia es nada menos que **LA IMPEDANCIA DEL CIRCUITO ELÉCTRICO.**

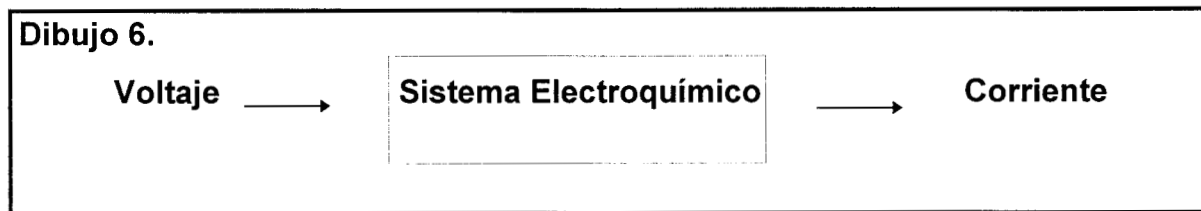
$$Z(\text{Circuito Eléctrico}) = E(t) / I(t) \quad (5)$$

***Función de Transferencia de un Sistema Electroquímico.***

Considérese un sistema electroquímico, representado por el Dibujo 5.



Si a este sistema electroquímico se le perturba con una señal  $X(t)$ , en voltaje, el sistema responderá con una señal  $Y(t)$  en corriente. Pudiendo ser representado como lo muestra el Dibujo 6.



Es evidente que a este sistema electroquímico se le puede asociar una Función de Transferencia :

$$H(t) = X(t) / Y(t) \quad (6)$$

Sustituyendo el tipo de señales que son la perturbación, así como la respuesta, se tiene que la función de transferencia,

$$Z(\text{Sistema Electroquímico}) = E(t) / I(t) \quad (7)$$

es nada menos que **LA IMPEDANCIA DEL SISTEMA ELECTROQUÍMICO**, a la cual se le conoce como :

### **IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.**

La ecuación 7, es una relación entre la respuesta dada por el sistema electroquímico debida a una perturbación. Para que esta relación sea válida, el sistema electroquímico debe cumplir con las propiedades de los sistemas lineales, (Apéndice Uno).

Obsérvese la completa similitud entre la función de transferencia del Circuito Eléctrico y el Sistema Electroquímico, ver las ecuaciones 5 y 7.

Cuando a ambos sistemas se les aplica una perturbación en Voltaje, tanto el Circuito Eléctrico como el Sistema Electroquímico, presentan una respuesta en Corriente. Es por ello que si un Circuito Eléctrico es utilizado para modelar algunos procesos de interés electrónico, es factible sustituir a un Sistema Electroquímico por un Circuito Eléctrico para modelar algunos procesos de interés Electroquímico.

***ECUACIONES REPRESENTATIVAS.***

Como ya se ha mencionado, el dominio natural de trabajo de la Impedancia Electroquímica son las Frecuencias, y no es necesario aplicar ninguna transformada sobre los datos obtenidos de las medidas, para poder analizarlos. Es por ello que directamente se muestran a continuación las ecuaciones matemáticas de la Impedancia Electroquímica, expresadas como función de las frecuencias.

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| \exp(j\phi) \quad (8)$$

con  $|Z(\omega)|$  y  $\phi$  el módulo y la fase de la Impedancia Electroquímica del sistema M en estudio.

La Impedancia Electroquímica  $Z(\omega)$  de una interfase está dada por un número complejo, el cual puede ser representado tanto en Coordenadas Polares como en Coordenadas Cartesianas a través de las siguientes expresiones

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| \exp(j\phi) \quad (9)$$

$$Z(\omega) = Z_{\text{real}} + j Z_{\text{imag}} \quad (10)$$

donde  $Z_{\text{real}}$  y  $Z_{\text{imag}}$  son respectivamente, la parte real e imaginaria de la Impedancia. Con estas dos cantidades se pueden calcular tanto el módulo de la Impedancia Electroquímica como la fase. Esto se hace por medio de las ecuaciones matemáticas :

---

Coordenadas Rectangulares a Coordenadas Polares :

$$|Z|^2 = (Z_{\text{real}})^2 + (Z_{\text{imag}})^2 \quad (11)$$

$$\phi = \text{arc tan } (Z_{\text{imag}} / Z_{\text{real}}) \quad (12)$$

---

Coordenadas Polares a Coordenadas Rectangulares :

$$Z_{\text{real}} = |Z| \cos \phi \quad (13)$$

$$Z_{\text{imag}} = |Z| \text{ sen } \phi \quad (14)$$

Como se podrá ver a continuación, tanto la representación Polar como la Cartesiana, son de gran importancia en la Impedancia Electroquímica.

**REPRESENTACION GRAFICA.**

Al comparar la expresión algebraica de la ley de Ohm con la Ecuación 4, se puede observar que la Impedancia Electroquímica, no es más que una **Resistencia Generalizada** al paso de corriente en un sistema electroquímico M.

La Impedancia Electroquímica de un sistema M, indica el **desfazamiento** que tiene la señal de salida respecto, a la señal de entrada. Es decir que la Impedancia mide cual es el ángulo de fase  $\phi$ , entre la perturbación al sistema y la respuesta a dicha perturbación, para cada frecuencia.

Así mismo, se obtiene a través de la Impedancia Electroquímica, la magnitud de la oposición al paso de corriente que presenta un sistema M en un rango de frecuencias determinado.

En un experimento de Impedancia Electroquímica, los datos de salida que se obtienen son los siguientes :

**TABLA 1.** Los datos listados en la tabla, se dan a manera de ejemplo.

Número	Frecuencia	Impedancia	Fase	Zreal	Zimag
1	65.01 KHz	108.1 Ohm	4.6°	107.8 Ohm	8.673 Ohm
2	42.17 KHz	108.9 Ohm	4.6°	108.6 Ohm	8.165 Ohm
3	27.42 Hz	109.4 Ohm	4.3°	109 Ohm	8.773 Ohm

Con esta disponibilidad de datos, se grafican los parámetros módulo\_impedancia/frecuencia, y fase/frecuencia. Ya que como se ha podido establecer, la Impedancia Electroquímica puede ser representada a cada frecuencia por su módulo y por su desplazamiento de Fase.

De la misma forma es importante graficar la variación de la parte imaginaria de la impedancia con respecto a su parte real, y aunque en este último tipo de gráfica, al parecer no está incluida la frecuencia, esto no es así. Ya que a cada conjunto de puntos ( $-Z_{imag}, Z_{real}$ ), le corresponde una frecuencia determinada, como se puede observar en la Tabla 1.

Los gráficos anteriormente comentados, son muy representativos de la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, es por esto que ya cuentan con un nombre específico, el cual se lista a continuación.

- A) DIAGRAMA DE BODE** Fase / Frecuencia.
- B) DIAGRAMA DE BODE** Módulo\_Impedancia/Frecuencia.
- C) DIAGRAMA DE NYQUIST**  $-Z_{imag} / Z_{real}$ .

Un ejemplo de estos gráficos se muestra en la Figura 1. Como se puede observar en esta figura, los diagramas A y B tienen la misma abscisa, (frecuencia), Precisamente por esto, estos dos gráficos puedan superponerse en uno solo diagrama, como se muestra en la Figura 2B.

Cualquiera de estas dos presentaciones de gráficos, representadas por las Figuras 1 y 2, son válidas. Por cuestiones didácticas, se prefiere el tipo de representación de la Figura 1, sin embargo, una vez familiarizándose con dichos gráficos, parece ser más conveniente el tipo de representación de la Figura 2.



**Capítulo CUATRO    Sección B**

***Parámetros Experimentales.***

**PARAMETROS EXPERIMENTALES.**

La parte experimental que corresponde a la técnica de Impedancia Electroquímica, es fácil de realizar. Sin embargo, el hecho de que no se tiene perfectamente bien definido lo que se mide con la técnica, ni los parámetros utilizados para ello, provocan la impresión de que medir Impedancia Electroquímica es Difícil, pero esto es debido a que no se sabe lo que se está haciendo. Es por ello, y tomando en cuenta que este trabajo es pionero en área, se considera importante explicar de la manera más sencilla posible, los parámetros involucrados en un PROGRAMA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.

Un Programa de Impedancia Electroquímica, lo forman los parámetros que determinan las condiciones experimentales para el estudio que se desea llevar a cabo. Un ejemplo de ellos son los siguientes.

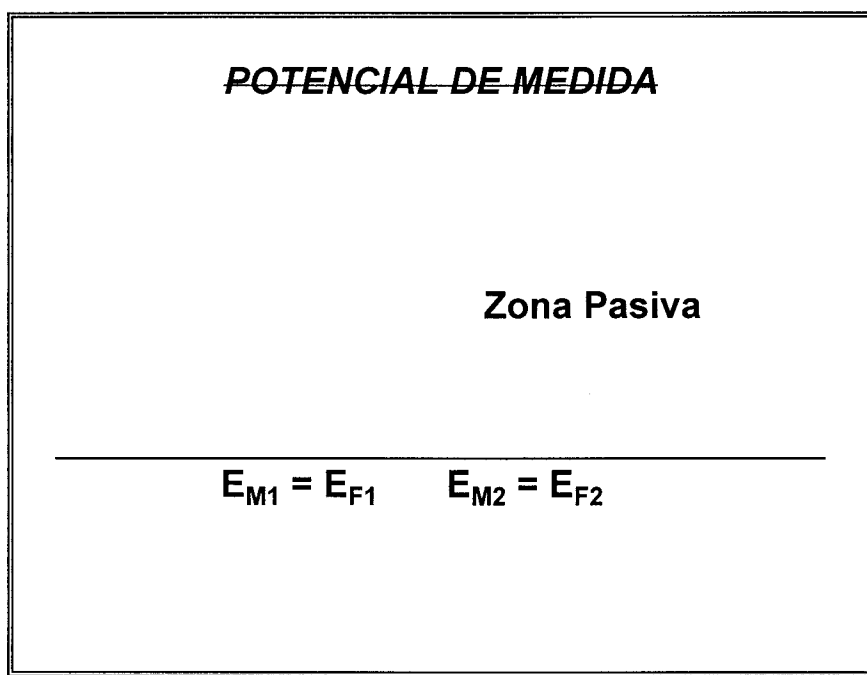
**Programa de Impedancia Electroquímica.**

- Potencial de medida (  $E_M$  )
- Amplitud (  $A_P$  )
- Rango de Frecuencias (  $R_v$  )
- Número de Ciclos ( #Cicl )

☆ Potencial de Medida.

Toda medida de Impedancia Electroquímica se lleva a cabo a un determinado potencial, siempre y cuando la experimentación se realice en forma potencioestática. Este potencial es llamado el *Potencial de Medida*  $E_M$ .

Cabe señalar que el  $E_M$  puede ser igual o diferente al potencial de formación  $E_F$ , esto va a estar en función del tipo de información que se desea obtener de las medidas.



☆ Amplitud de la Perturbación.

La amplitud de la perturbación, es la magnitud de la onda sinusoidal con la cual se perturba al sistema en estudio, con el fin de obtener una respuesta.

Para poder determinar correctamente la *amplitud*  $A_p$ . de la onda sinusoidal con la cual se va a perturbar al sistema, es necesario considerar en que zona de potenciales se va a realizar la medida. Si la medida se desea llevar a cabo en la zona pasiva y esta es ancha, la amplitud de la perturbación puede ser tan grande como la linealidad del sistema lo permita.

Sin embargo, si la Impedancia Electroquímica se mide en la zona activa, debe tenerse mayor cuidado en elegir la amplitud de la onda. Si esta amplitud se eligiese demasiado grande, se corre el riesgo de no medir la Impedancia Electroquímica en el lugar en donde estrictamente se desea hacerla.

☆ Rango de Frecuencias.

El rango  $R_f$  es el *intervalo de frecuencias* en que se hace la medida. La selección del intervalo de frecuencias, en donde se desea hacer el experimento, esta limitado principalmente por dos razones.

En primer lugar, por los equipos en que se realizan las medidas de Impedancia Electroquímica; ya que hay equipos que permiten hacer medidas a frecuencias mucho menores que otros. El segundo límite lo fija nuevamente, el tipo de información que se desea obtener de los datos experimentales.

En la Impedancia Electroquímica, existe una terminología particular para referirse a los rangos de frecuencias de las medidas experimentales. En ella se habla de medidas a *Altas Frecuencias* y medidas a *Bajas Frecuencias*.

Estos intervalos son muy relativos al sistema en estudio, ya que para un sistema dado M1, las altas frecuencias pueden ser las bajas frecuencias de un sistema M2 o viceversa.



Por lo general, las medidas se llevan a cabo a partir de las altas frecuencias, esto es como un convenio informal que existe. Sin embargo, nada impide que la experimentación pueda empezar a partir de las altas frecuencias, inclusive, los equipos experimentales lo permiten así.

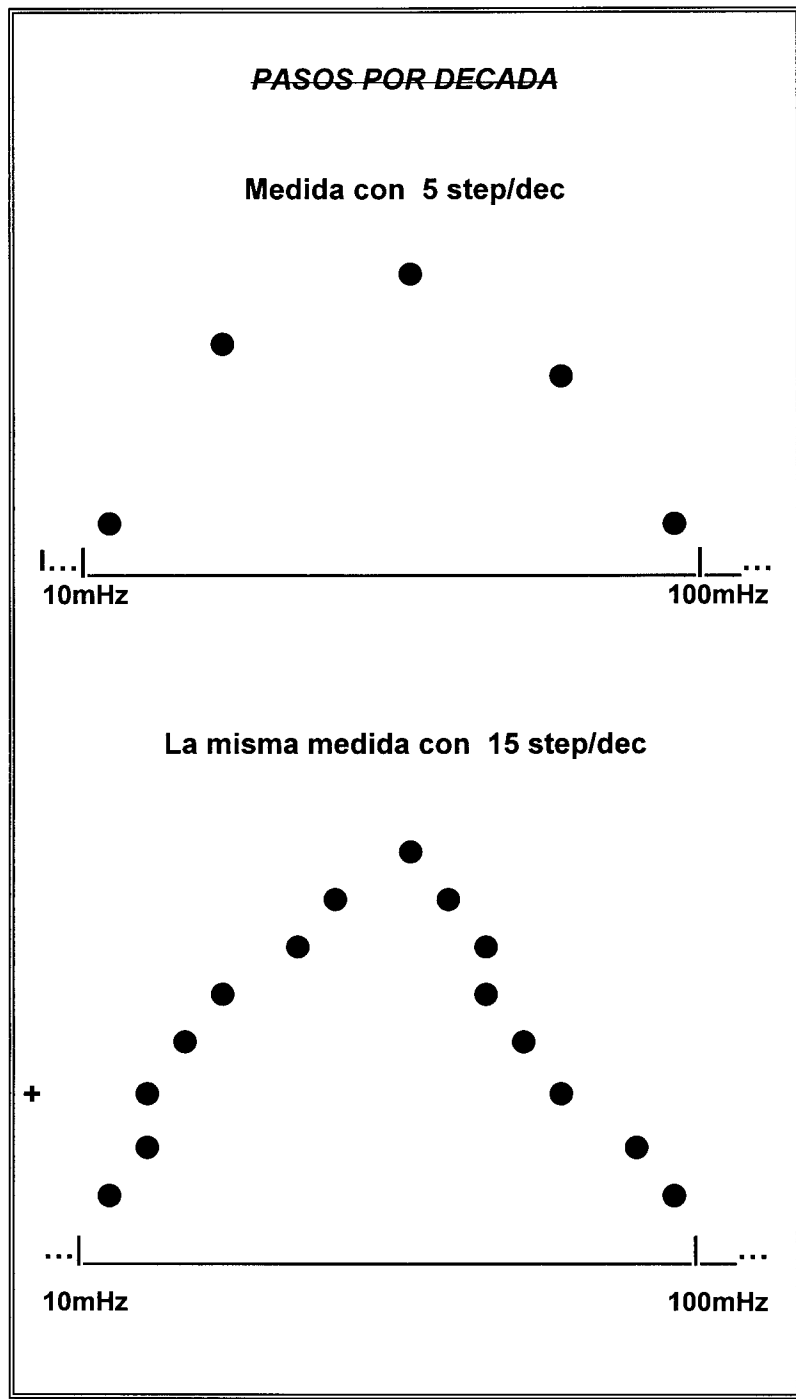
Se habla de hacer medidas a *altas frecuencias* generalmente cuando se hace un estudio Capacitivo del sistema analizado. Este tipo de medidas son muy rápidas, del orden del minuto. Las medidas hasta las *bajas frecuencias* se hacen, por lo general, cuando se desea obtener la Función de Transferencia del sistema estudiado. El tiempo necesario para llevar a cabo una medida a bajas frecuencias es del orden de las horas.

☆ Números de Ciclos.

El número de ciclos **#Cicl**, determina cuantas veces se repite la medida de Impedancia Electroquímica en una frecuencia determinada. Es decir, si el número de ciclos es uno, la medida se hará solo una vez a cierta frecuencia y entonces se imprimirá el punto en el diagrama, a esa frecuencia. A continuación se pasará a hacer la siguiente medida a otra frecuencia y así sucesivamente hasta cubrir todo el rango.

Si el número de ciclos es 100, entonces se hace la medida 100 veces a una frecuencia; para posteriormente de forma automática, sacar un promedio de estas medidas y entonces sí, imprimir el punto en el diagrama a la frecuencia correspondiente. Hecho esto, se procede a hacer lo mismo a otra frecuencia y así sucesivamente hasta cubrir todo el rango.

La elección de la magnitud del número de ciclos está en función de las características del sistema en estudio y del tiempo que se tenga para llevar a cabo la experimentación. Un número de ciclos grande implica mayor tiempo de trabajo experimental, sobre todo si las medidas se han de realizar a bajas frecuencias.



**CONCLUSIONES  
GENERALES.**



## CONCLUSIONES GENERALES.

La cinética de formación de películas pasivas de óxidos de estaño en medios alcalinos, presentan una gran complejidad, debido a la formación de especies mixtas, de estequiometría no determinada. La controversia reportada en la literatura a propósito de los posibles mecanismos de formación son muestra de ello. Por esta razón más que enfocarse al estudio de la formación de estas películas, es necesario estudiar sus características fisicoquímicas sobre todo lo relacionado con su aplicación tecnológica. Esto es, su utilización como protector de corrosión en estructuras metálicas, o bien como elemento de circuitos eléctricos.

Debido a esto, en este trabajo se ha llevado a cabo un estudio de las características electroquímicas de películas de óxidos de estaño, formadas en dos medios alcalinos extremos, con la finalidad de establecer una correlación entre dichas propiedades y el medio de formación de los óxidos. Debido a las propiedades resistivas de las películas, la técnica más adecuada para alcanzar el fin propuesto resultó ser la Espectroscopía de Impedancia Faradaica.

Definitivamente el grado de alcalinidad tiene un efecto determinante en las características del óxido de estaño formado. Mientras que en medios débilmente alcalinos (ácido bórico-borato, pH=8.4), se forman películas de alta resistencia y baja porosidad, en medios altamente alcalinos (hidróxido de sodio, pH= 14), las películas formadas son delgadas y bastante porosas. Estas características permiten proponer, que las películas pasivas formadas en medios débilmente alcalinos presentan propiedades anticorrosivas mucho más importantes.

Es importante hacer notar que la composición de los óxidos formados en ambos medios, es una función altamente dependiente del potencial de formación. Para cada potencial la estequiometría del óxido es diferente, por lo que sus características de potencial de banda plana son siempre diferentes. Este hecho ha impedido determinar con precisión el espesor del óxido formado.

En ambos medios, y a pesar de las diferencias de espesor obtenidas durante el proceso de formación, el tipo de material que compone las capas pasivas se comportan como un semiconductor tipo *n*.

Las conclusiones aquí obtenidas, permiten avanzar un poco, en el campo de la comprensión del comportamiento de las películas pasivas de óxido de estaño.

Evidentemente, se abren múltiples opciones en el estudio fundamental de estas películas, como son la caracterización superficial de la composición de los óxidos formados, con la finalidad de proponer alternativas tecnológicas de aplicación de éstos.

Es importante hacer notar que una contribución muy importante de este trabajo, es el iniciar, en el Área de Electroquímica de la Universidad Autónoma Metropolitana, la utilización de la Espectroscopía de Impedancia Faradaica, al estudio de procesos electroquímicos.

**Anexo UNO.**

## ANEXO UNO.

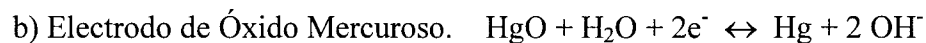
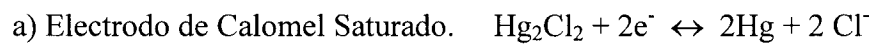
### Electrodos Estándar de Referencia.

Aunque el electrodo de ion hidrógeno/hidrógeno gaseoso sirve bien como el estándar para las semiceldas en la investigación precisa, es ciertamente incómodo para usarlo en la práctica. El hidrógeno gaseoso debe ser purificado escrupulosamente, se deben controlar presiones barométricas, y los propios electrodos de platino deben ser preparados cuidadosamente, depositando una superficie electrolítica de “ negro de platino”, que es el mismo metal finamente dividido, y que ayuda a catalizar el equilibrio en la superficie electródica.

Se han explorado muchas alternativas para electrodos de referencia de potencial conocido, que pueden utilizarse más cómodamente. Los requisitos para una referencia satisfactoria incluyen los siguientes :

- a) La semicelda debe ser sencilla en su composición química.
- b) La semicelda debe permanecer estable en un periodo largo de tiempo. Sus constituyentes químicos no deben descomponerse por exposición a la luz, a las temperaturas cálidas o al oxígeno.
- c) Si la semicelda se usa en experimentos que implican un flujo de electrones en el circuito, forzando así ligeros cambios en la composición de ella, su potencial debe permanecer, de cualquier forma, esencialmente constante.

Estas características las cumplen los electrodos de referencias utilizados en el trabajo experimental:



Con el fin de hacer mínimo el potencial de unión líquido-líquido, entre el electrodo de referencia y la solución. Se eligió el electrodo Hg/HgO, para referir los potenciales de la solución de 0.2 M de Hidróxido de Sodio, pH=14.